Über Dialkyl-pyrazole und ihre Carbonsäuren

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde
einer Hohen Philosophischen Fakultät
der Universität Marburg

vorgelegt von

Hermann Hollmann
aus Barmen

Marburg 1926

Universitätsverlag von Robert Noske in Borna-Leipzig
1926

Berichterstatter:
Geheimer Regierungsrat Professor Dr. phil. K. v. Auwers

Von der Philosophischen Fakultät der Universität Marburg
als Dissertation angenommen am 2. Juni 1926

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Juni 1926

Meinen Eltern!

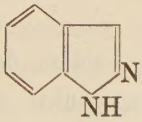
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554602_0053

Theoretischer Teil.

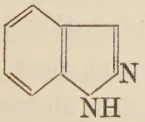
Den Ausgangspunkt für eine Reihe von Arbeiten die im Laufe der letzten Jahre im hiesigen Chemischen Institut über die Isomerieverhältnisse in der Pyrazolreihe ausgeführt wurden, bilden Untersuchungen von v. Auwers und Broche über Di- und Trialkyl-pyrazole[1]). Die Ergebnisse dieser Arbeit, die ich zum Verständnis der folgenden Ausführungen und meiner Ergebnisse vorausschicken muß, bestehen in folgendem:

Da man bei der Alkylierung des Indazols

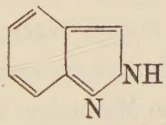


,

das nach den beiden Formeln



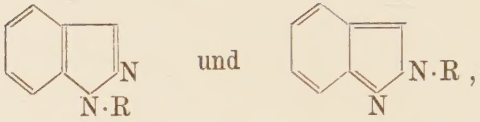
oder



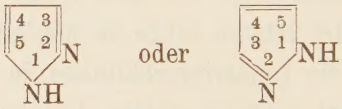
reagieren kann, stets zu zwei isomeren Alkylderivaten gelangte,

---

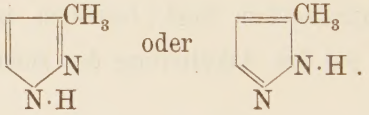
[1]) B. 55 III. 3880 (1922).



lag der Gedanke nahe, daß die Alkylierung des Pyrazols,



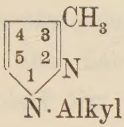
auch zwei Isomere liefern würde. Man ging aus vom 3 (5)-Methyl-pyrazol,



Bekanntlich sind diese beiden, der Formel nach verschiedenen Substitutionsprodukte des Pyrazols in Wirklichkeit identisch, da nach Knorr[1]) die 3- und 5-Stellung im Pyrazolkern gleich sein soll, eine Erscheinung, die er durch seine Oszillationstheorie erklärt. Das 3(5)-Methyl-pyrazol alkylierte man nach den verschiedensten Methoden und kam zu dem überraschenden Ergebnis, daß bei allen Alkylierungsmethoden nur die 1-Alkyl-3-methyl-pyrazole

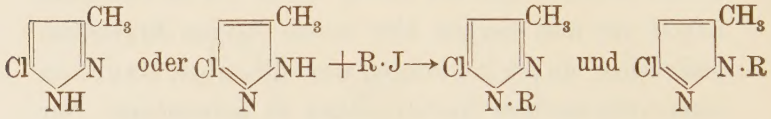
---

[1]) A. 279. 188 (1894).

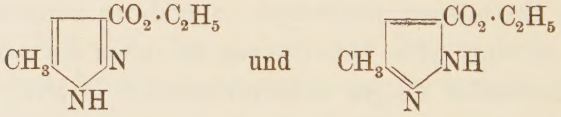


gebildet worden waren. Die einzelnen Versuche, die zu diesem Ergebnis geführt haben, werde ich im Laufe der Arbeit vor dem Bericht über meine eigenen Ergebnisse besprechen, da ich gezwungen war, die Arbeit Broches einer vollständigen Nacharbeitung zu unterziehen. Nur das Hauptergebnis der Brocheschen Arbeit möchte ich hier bereits hervorheben: Bei allen Alkylierungsmethoden, die sowohl zu 1,3- als zu 1,5-Biderivaten führen sollten, erhielt man nur das 1,3-Derivat und kam deshalb zu dem Schluß, daß 1,5-Derivate der Alkyl-pyrazole nicht beständig seien, vielmehr im Entstehungszustande sofort in die isomeren 1,3-Derivate übergingen. Broche hat diese Erscheinung theoretisch zu erklären versucht, indem er sagt: „Die Verschiebung ist durch die zwischen den Radikalen tätigen elektrochemischen Kräfte, durch das Streben des Pyrazols nach Symmetrie und durch die verschiedene Haftfestigkeit der Radikale bedingt. Greift man einen dieser Einflüsse heraus, um mit ihm allein die fraglichen Erscheinungen zu deuten, so gelangt man nicht zum Ziel. Nur das Zusammenwirken dieser Kräfte, die sich bald in gleicher Richtung unterstützen, bald in entgegengesetzter Richtung aufheben und überkompensieren, läßt die eigenartigen Isomerieverhältnisse verständlich erscheinen."

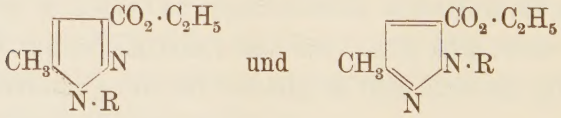
In auffälligem Gegensatz zu diesen Beobachtungen stand die Tatsache, daß man bei der Umsetzung von chlorierten Pyrazolen mit Halogenalkyl stets zu zwei isomeren Derivaten gelangte[1]), wie folgendes Schema zeigen möge:



Man mußte darnach annehmen, daß der Einfluß des negativen Chlors das Auftreten dieser Isomerie ermögliche, und es galt nun zu prüfen, ob andere negative Substituenten ähnlich wirken. So war es z. B. nicht unwahrscheinlich, daß die Alkylierung des 3,5-Methyl-pyrazol-carbonesters, der in den unter sich gleichen Formen

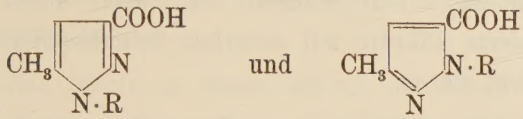


auftreten kann, zu zwei isomeren Alkyl-methyl-pyrazol-carbonestern führen würde:

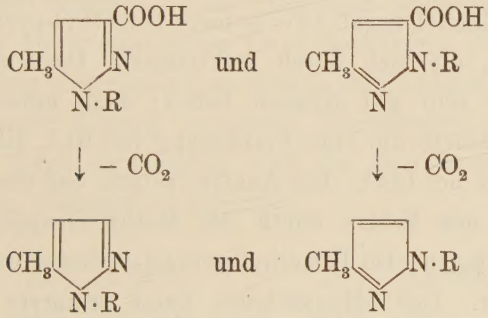


[1]) v. Auwers, Niemeyer und Mauss, J. pr. Ch. (2) 110. 152, 204 (1925).

Durch Verseifung sollte man dann die entsprechenden Säuren erhalten:



Da die Pyrazol-carbonsäuren durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt bekanntlich sehr leicht Kohlendioxyd abgeben und dann in die zugehörigen Basen übergehen, mußten aus den Säuren primär isomere Dialkylpyrazole entstehen:



Aus der 1,3-Dialkyl-5-pyrazol-carbonsäure war somit die bekannte 1,3-Base zu erwarten, aus der isomeren Säure dagegen entweder das noch unbekannte 1,5-Derivat oder durch dessen Umlagerung gleichfalls die 1,3-Base. Legt man die Ergebnisse Broches als richtig zugrunde, so sprach die größere Wahrscheinlichkeit dafür, daß aus beiden isomeren Säuren nur ein und dasselbe Reaktionsprodukt, nämlich die 1,3-Dialkyl-base,

entstehen würde. Dargestellt war von Broche das Dimethyl-, Methyl-äthyl und Methyl-benzyl-pyrazol, lauter flüssige Verbindungen, die aber durch gut kristallisierte Pikrate mit scharfem Schmelzpunkt charakterisiert waren.

Die Durchführung dieser Versuche brachte sehr überraschende Ergebnisse, die im folgenden aufgeführt werden.

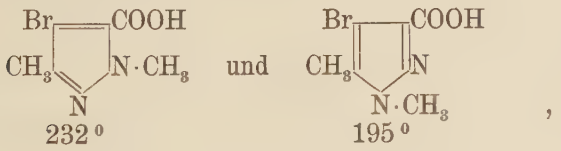
Die Methylierung des 3,5-Methyl-pyrazol-carbonesters, der nach Knorr[1]) dargestellt war, durch Umsetzung des Natriumsalzes mit Methyljodid in absolutem Methylalkohol, ergab zwei isomere Dimethyl-pyrazol-carbonester, die sich durch fraktionierte Destillation im Vakuum sehr gut trennen ließen; denn unter 11 mm Druck siedete die eine Verbindung bei 91°, die andere aber erst bei 144°. Die Analyse zeigte, daß die Aethyl-Gruppe des Esters durch die Methyl-Gruppe ersetzt war, es lagen also Dimethyl-pyrazol-carbonsäuremethylester vor. Der höhersiedende Ester erstarrte zu Kristallen vom Schmelzpunkt 73° und lieferte bei der Verseifung mit alkoholischem Ätznatron die eine Säure vom Schmelzpunkt 176°. Verseifte man den isomeren Ester (Kp_{11} 91°), so erhielt man eine isomere Säure, die bei 207° schmolz. Um die Konstitution der beiden Isomeren zu bestimmen, benutzte man hier und in den

---

[1]) Ann. 279, 217 (1894).

folgenden Versuchsreihen die bekannte Esterifizierungsregel von V. Meyer, nach der eine Säure mit zwei ortho-Substituenten sich nur schwerer oder gar nicht verestern läßt.

Man führte zu diesem Zweck die beiden Säuren in ihre 4-Bromderivate über. Die Säure (207°) lieferte ein Derivat vom Schmelzpunkt 232°, während aus der Säure (176°) eine gebromte Säure vom Schmelzpunkt 195° entstand. Der Versuch, diese beiden Säuren durch 3%ige methylalkoholische Salzsäure zu verestern, gelang nur bei der Säure (195°), aus der ein Ester vom Schmelzpunkt 80° entstand. Unter denselben Bedingungen gab dagegen die andere Säure keine Spur eines Esters und blieb sogar unverändert, als man in ihre siedende methylalkoholische Lösung trockenes Salzsäuregas einleitete. Daraus folgt einwandfrei, daß die gebromten Säuren folgenden Formeln entsprechen:



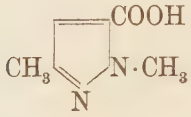
232° 195°

,

und daraus ergibt sich weiter die Struktur der bromfreien Säuren und der ursprünglichen Methylierungsprodukte.

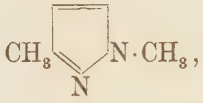
Die Kohlendioxydabspaltung aus den Säuren (207°) und (176°) brachte ein überraschendes Ergebnis. Man

erhielt nämlich nicht, wie nach der Arbeit von Broche anzunehmen war, ein und dasselbe Dimethyl-pyrazol aus den isomeren Säuren, sondern zwei grundverschiedene Körper. Aus der Säure

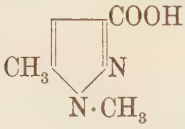


vom Schmelzpunkt 207°

entstand eine Base

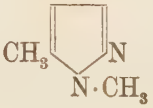


die bei 136° siedete und ein Pikrat vom Schmelzpunkt 137° lieferte. Die Säure



vom Schmelzpunkt 176°

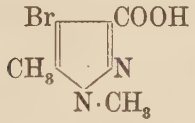
ging dagegen in ein Pyrazol



über, das bei 153° siedete und dessen Pikrat bei 172° schmolz und mit dem von Broche dargestellten Pikrat keine Depression gab.

Dieses Ergebnis war insofern besonders unerwartet, als darnach Broche nicht das 1,3-Derivat, für das er verschiedene Konstitutionsbeweise erbracht zu haben glaubte, in Händen gehabt hat, sondern das 1,5-Derivat. Die Brocheschen Konstitutionsbeweise waren damit hinfällig geworden, worüber in einem späteren Teil der Arbeit berichtet werden soll.

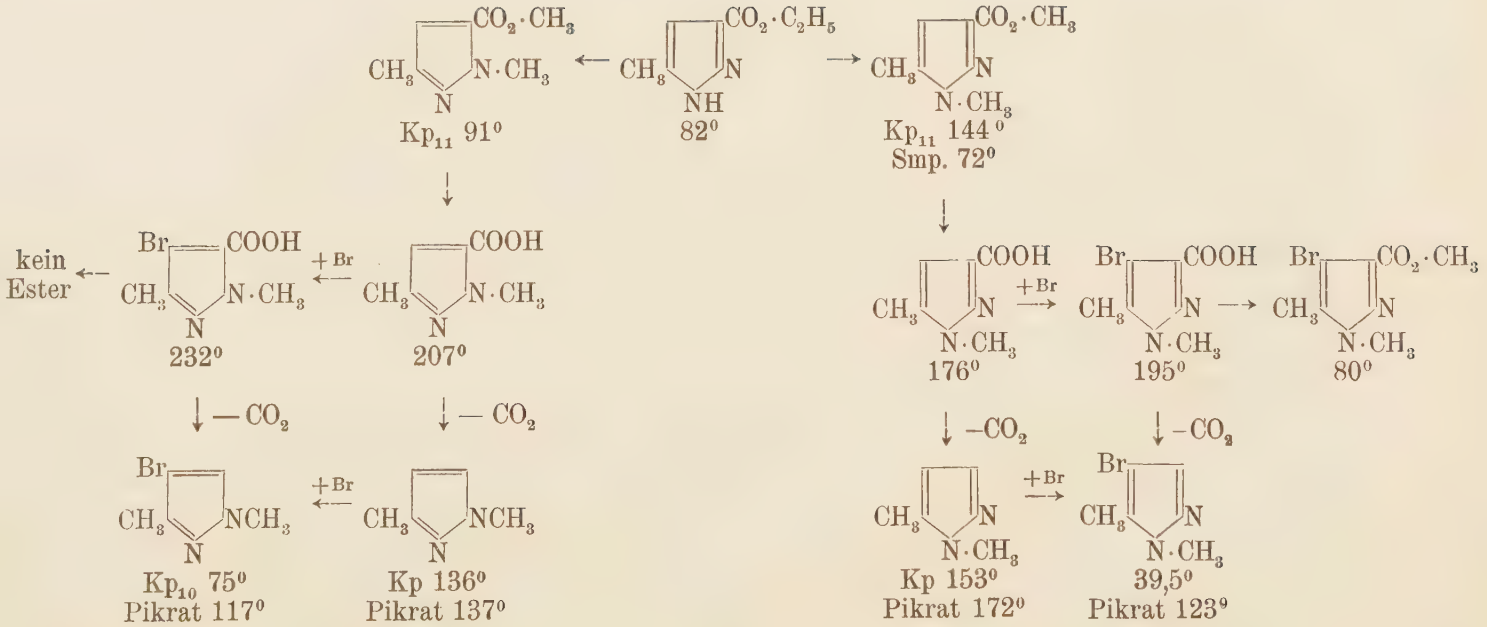
Zur Vervollständigung der Versuchsreihe spaltete ich noch aus den Bromsäuren Kohlendioxyd ab. Dabei erhielt ich aus der Säure



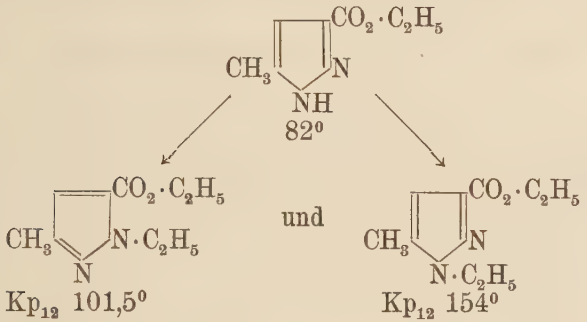
vom Schmelzpunkt 195°

eine Base, das 4-Brom-1,5-dimethyl-pyrazol, die bei der Destillation bei gewöhnlichem Druck unter Zersetzung siedete, dann zu Kristallen vom Schmelzpunkt 39,5° erstarrte und ein Pikrat vom Schmelzpunkt 123° gab. Aus der isomeren Säure entstand das 4-Brom-1,3-dimethyl-pyrazol, das bei 10 mm Druck bei 75° konstant siedete; sein Pikrat schmolz bei 117°. Dieselben Bromderivate erhielt ich auch aus dem 1,3- und 1,5-Dimethyl-pyrazol durch Bromierung.

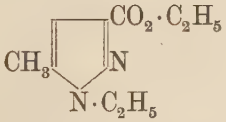
Einen Überblick über die besprochenen Verbindungen und ihre Beziehungen zueinander gibt das nachstehende Schema:


CO2·CH3
CH3
N·CH3
N
Kp11 91°
CO2·C2H5
CH3
NH
82°
CO2·CH3
CH3
N·CH3
Kp11 144°
Smp. 72°
kein Ester
Br
COOH
+Br
232°
207°
176°
195°
80°
−CO2
Kp10 75°
Pikrat 117°
Kp 136°
Pikrat 137°
Kp 153°
Pikrat 172°
39,5°
Pikrat 123°

Zu entsprechenden Ergebnissen führte die Äthylierung des 3,5-Methyl-pyrazol-carbonesters:

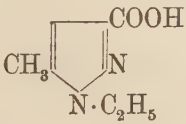


Während die Äthylierung beim Erhitzen des Esters mit Bromäthyl mangelhaft verlief, entstand bei der Äthylierung über das Natriumsalz das Äthylierungsprodukt in einer Ausbeute von 88,5 % der Theorie. Die beiden Ester, die bei 12 mm bei 154° und 101,5° siedeten, konnten vorzüglich durch fraktionierte Destillation getrennt werden. Von dem höher siedenden Ester war regelmäßig 2- bis 3 mal soviel entstanden als von dem niedriger siedenden Ester. Durch Verseifung des Esters



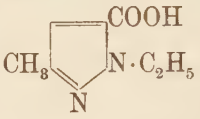
(154° 12 mm)

erhielt ich die Säure



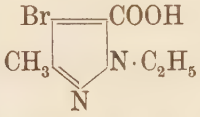
vom Schmelzpunkt 136°—137°;

durch Verseifung des isomeren Esters (101,5° 12 mm) die Säure



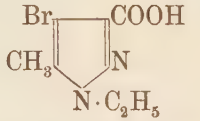
vom Schmelzpunkt 141°—142°.

Um auch hier die Konstitution festzulegen, führte man die Säuren in ihre 4-Bromderivate über und stellte dann Esterifizierungsversuche an. Die Säure (142°) lieferte die Verbindung



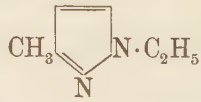
vom Schmelzpunkt 160°,

die sich durch 3% ige methylalkoholische Salzsäure nicht verestern ließ. Aus der Säure (136°—137°) entstand der Körper



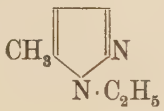
vom Schmelzpunkt 150°,

der glatt in den bei 65°—66° schmelzenden Ester übergeführt werden konnte. Die Konstitution der Säuren war damit auch für diese Versuchsreihe einwandfrei festgelegt. Die Kohlendioxydabspaltung aus den Säuren (142°) und (137°) lieferte zwei isomere Äthyl-methyl-pyrazole: das 1-Äthyl-3-methyl-pyrazol



aus der Säure 142°

mit dem Siedepunkt 152° und einem Pikrat vom Schmelzpunkt 114°—115°, und das 1-Äthyl-5-methyl-pyrazol



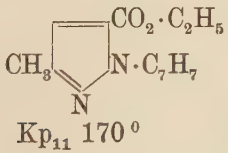
aus der Säure 137°

mit dem Siedepunkt 161° und einem Pikrat vom Schmelzpunkt 143°, das mit dem Brocheschen Pikrat seines angeblichen 1-Äthyl-3-methyl-pyrazols keine Depression gab.

Übersicht über diese Versuchsreihe:

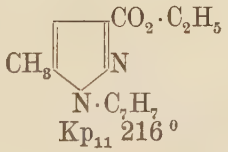
(Siehe nächste Seite)

Auch die Benzylierung des 3,5-Methyl-pyrazol-carbonesters verlief in ähnlicher Weise. Zunächst erhielt man zwei isomere Benzyl-methyl-pyrazol-carbonester, die unter 11 mm Druck bei 216° und 170° siedeten:



Kp_{11} 170°

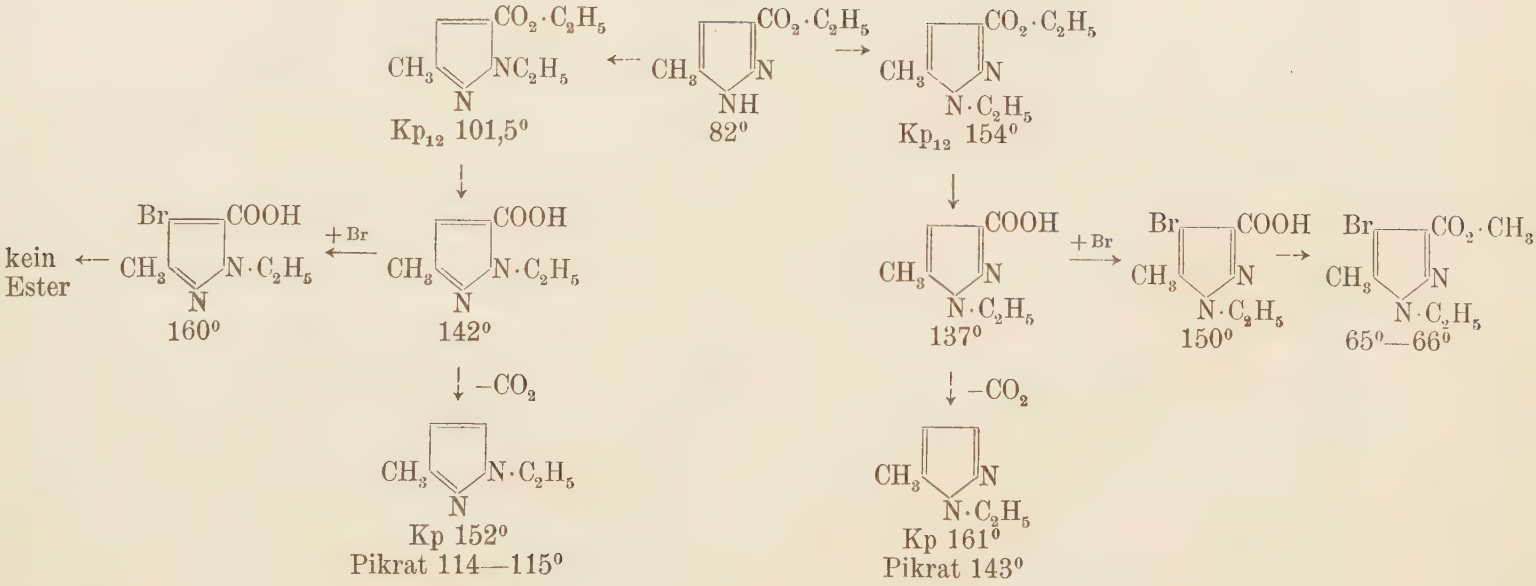
und



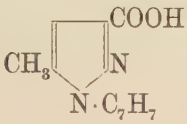
Kp_{11} 216°

Die Gesamtausbeute an Ester betrug 70% der Theorie, die Isomeren waren in gleichen Mengen nebeneinander entstanden. Da durch Claisensche Lauge (siehe experi-

Übersicht über diese Versuchsreihe:

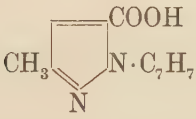


mentellen Teil) der höhersiedende Ester leicht zu der zugehörigen Säure verseift wird, während der andere Ester vollkommen unangegriffen bleibt, kann man so die beiden Ester glatt trennen. Durch Verseifung des Esters vom Siedepunkt 216° erhält man die 1,5-Benzyl-methyl-3-pyrazol-carbonsäure



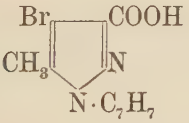
vom Schmelzpunkt 133°,

durch Verseifung des Esters vom Siedepunkt 170° die Säure



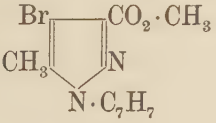
vom Schmelzpunkt 156°.

Die zur Säure 133° zugehörige gebromte Säure



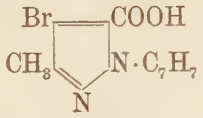
schmilzt bei 188°

und läßt sich durch 3%ige methylalkoholische Salzsäure leicht in den Ester

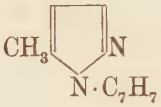


vom Schmelzpunkt 82°—83°

verwandeln, während das Bromderivat der Säure 156°, das bei 178° schmilzt,

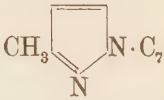


sich nicht verestern läßt. Die den Estern und Säuren gegebenen Formeln sind damit als richtig bewiesen. Durch Kohlendioxydabspaltung aus der Säure 133° kommt man zum

 1-Benzyl-5-methyl-pyrazol,

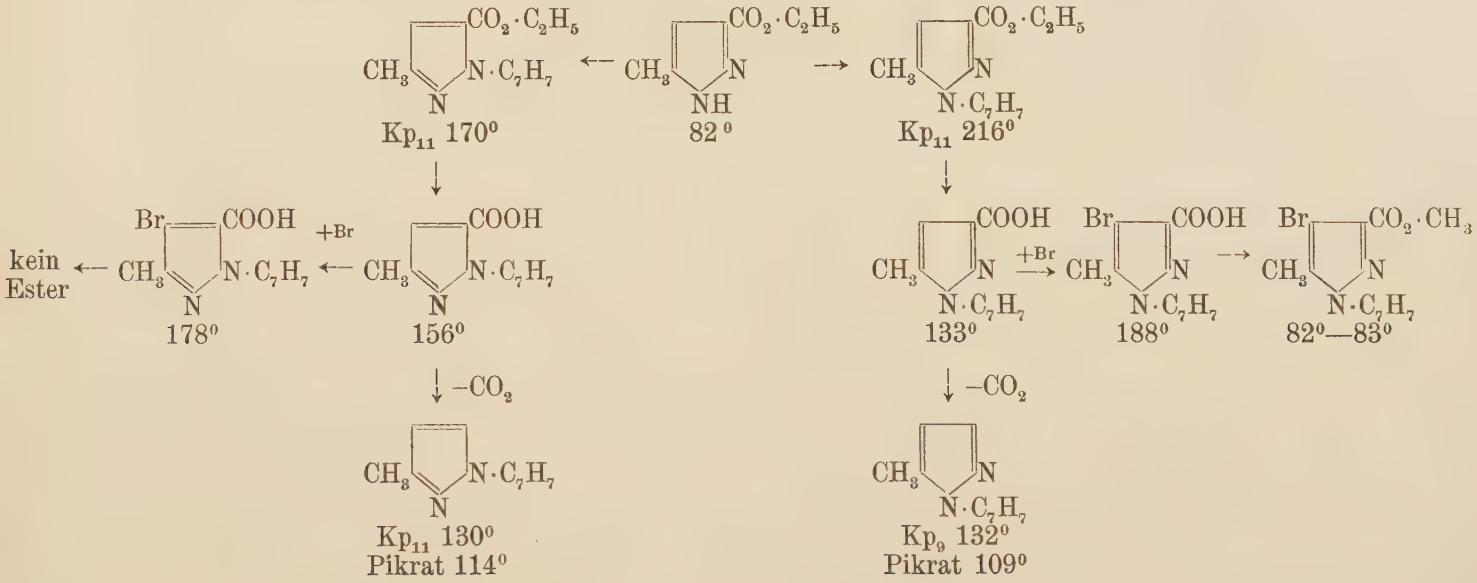
einer Base, die unter 9 mm Druck bei 132° siedet und ein Pikrat vom Schmelzpunkt 109° liefert.

Durch Kohlendioxydabspaltung aus der Säure 156° erhielt man die isomere Base

 , das 1-Benzyl-3-methyl-pyrazol,

das unter 9 mm Druck bei 130° siedet und ein Pikrat vom Schmelzpunkt 114° bildet. Dieses Pikrat gibt mit dem Brocheschen Pikrat der Benzyl-methyl-Base keine Depression, während der Mischschmelzpunkt der isomeren Pikrate bei etwa 90° liegt. In diesem Fall hat Broche also tatsächlich das 1,3-Derivat in Händen gehabt.

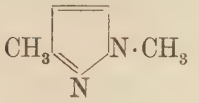
Übersicht über die Benzylderivate:

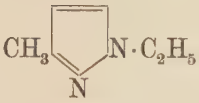


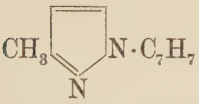
Die im Vorstehenden mitgeteilten Ergebnisse standen, wie bemerkt, in vollkommenem Widerspruch zu der Arbeit von Broche. Da die Konstitution meiner Basen auf Grund der nicht anzuzweifelnden v. Meyerschen Esterregel als einwandfrei festgestellt betrachtet werden durfte, mußten die früheren Konstitutionsbeweise, die auf der Kondensation von β-Diketonen mit Hydrazinen oder auf der Spaltung gewisser Pyrazoliumsalze beruhten, unzuverlässig sein, und es war nötig, die gesamte Arbeit Broches einer genauen Nacharbeitung zu unterziehen. Im Folgenden werde ich die Ergebnisse Broches meinen Befunden jedesmal vorausschicken.

Die Methylierung des 3(5)-Methyl-pyrazols in der Bombe oder die Umsetzung des Natriumsalzes mit Jodmethyl führte nach Broche jedesmal zu einer bei 150° unscharf siedenden Base, die über ihr pikrinsaures Salz durch Umkristallisieren aus Methylalkohol in zwei Teile zerlegt wurde. Das eine Pikrat schmolz bei 172,5° und wurde als das Pikrat des 1,3-Dimethyl-pyrazols angesehen, war aber in Wirklichkeit, wie jetzt feststeht, das Salz des 1,5-Dimethyl-pyrazols. Das andere Pikrat besaß den Schmelzpunkt 144° und erwies sich als das Salz des Ausgangsmaterials. Es sollte also nur ein Dimethyl-pyrazol entstanden sein. Zu entsprechenden Ergebnissen kam Broche bei der Äthylierung und Benzylierung des 3(5)-Methyl-pyrazols. Er stellte dann folgende Tabelle auf:

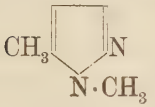
beständig

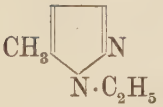


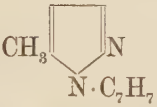




nicht beständig







Genau nach den Broche schen Vorschriften wiederholte ich sämtliche Versuche.

Die Methylierung des 3(5)-Methyl-pyrazols wurde mit Jodmethyl und Natriumalkoholat in absolutem Methylalkohol durchgeführt. Bei der üblichen Aufarbeitung versetzte ich den abdestillierten Methylalkohol vorsichtshalber mit alkolischer Pikrinsäurelösung. Nach einigem Reiben fiel in reichlicher Menge ein Pikrat aus, das roh bei 130° schmolz und mit dem von mir auf anderem Wege erhaltenen Pikrat des 1,3-Dimethyl-pyrazols keine Depression gab. Hier hatte ich das mit Methylalkohol beträchtlich flüchtige 1,3-Derivat schon gefaßt, das Broche nicht gefunden hatte. Bei der üblichen Aufarbeitung, die genau im experimentellen Teil dieser Arbeit beschrieben wird, ging ein zwischen 148°—155° siedendes Reaktionsprodukt über, dessen pikrinsaures Salz roh bei 115° schmolz. Durch einmalige Umkristallisation aus Methylalkohol konnte dieses Pikrat glatt in zwei gleiche

Teile zerlegt werden: das in Methylalkohol schwer lösliche Pikrat des 1,5-Dimethyl-pyrazols (Schmelzpunkt 172°) und das in Methylalkohol leicht lösliche Pikrat des 1,3-Dimethyl-pyrazols (Schmelzpunkt 137°).

Wie es geschehen konnte, daß Broche dieses zweite Isomere übersah, läßt sich zwar nicht mit Sicherheit sagen, aber vielleicht durch das Folgende einigermaßen erklären. Broche gibt in seiner Arbeit an, daß er stets viel Ausgangsmaterial zurückgewonnen habe, dessen Pikrat sofort mit dem des Dimethyl-pyrazols aus verdünnter ätherischer Lösung ausgefallen sei. Eine qualitative und quantitative Feststellung der Löslichkeitsverhältnisse der in Betracht kommenden Pikrate und die Feststellung ihrer Kristallisationsgeschwindigkeit ergab folgende Resultate:

Als man zu gleichen Mengen von 1,3- und 1,5-Dimethyl-pyrazol und von 3(5)-Methyl-pyrazol in ätherischer Lösung Pikrinsäure gab, fielen die Pikrate der Dimethyl-pyrazole sofort, das Pikrat des 3(5)-Methyl-pyrazols erst nach einiger Zeit aus. Die quantitative Feststellung der Löslichkeitsverhältnisse ergab, daß bei Zimmertemperatur in je 5 g Äther

0,0105 g Pikrat des 1,3-Dimethyl-pyrazols
0,0041 g „ „ 1,5- „ „
0,0193 g „ „ 3(5)-Methyl-pyrazols

gelöst sind.

Die hier festgestellten Tatsachen, daß das Pikrat des Ausgangsmaterials in Äther bedeutend löslicher ist,

als die Pikrate der isomeren Dimethyl-pyrazole es sind, und daß dieses Pikrat des Ausgangsmaterials nicht mit den andern sofort ausfällt, bestätigte ich noch durch folgenden Versuch, den ich der Vollständigkeit halber hier im theoretischen Teil anführen möchte: Zu einem Gemisch von 3 Tropfen 3(5)-Methyl-pyrazol und 12 Tropfen 1,5-Dimethyl-pyrazol gab ich in verdünnter ätherischer Lösung die berechnete Menge Pikrinsäure. Das ausfallende Pikrat schmolz roh bei 169° (fast reines Pikrat des 1,5-Dimethyl-pyrazols = 172°). Aus der Mutterlauge erhielt ich durch Absaugen des Äthers ein Pikrat vom Schmelzpunkt 120° (Gemisch), das durch Umkristallisieren aus Äthylalkohol weiteres Pikrat vom Schmelzpunkt 171° gab. Erst nach starkem Einengen des Alkohols erhielt ich das Pikrat des 3(5)-Methyl-pyrazols.

Faßt man diese Feststellungen zusammen, so muß man annehmen, da Broche das Ausgangsmaterial stets in dem sofort ausgefallenen Pikrat beobachtet haben will, daß Broche das niedriger schmelzende Pikrat nicht hinreichend genau untersuchte, sondern es für das Salz des Ausgangsmaterials ansah, weil die Schmelzpunkte der beiden Salze nur um 6° voneinander abweichen. Da aber das isomere Dimethyl-pyrazol auch, wie ich später zeige, bei der Spaltung des Trimethyl-pyrazoliumjodids und bei der Kondensation des Oxymethylen-aceton-benzoats mit Methylhydrazin gebildet wird, ist es hier nicht verständlich, warum das Isomere übersehen wurde, da bei diesen Versuchen kein Methyl-pyrazol im Reaktions-

gemisch sein konnte, das zu diesem Irrtum hätte führen können.

Bei der Nacharbeitung der Äthylierung des 3(5)-Methyl-pyrazols standen mir zunächst 0,35 g der von Broche selbst dargestellten Base zur Verfügung. Da mein 1-Äthyl-5-Methyl-pyrazol, das mit dem Brocheschen Pyrazol identisch ist, bei 162° siedet, das Isomere aber bei 152°, und Broche den Siedepunkt seines Präparates bei 152° angibt, lag der Gedanke nahe, daß die von Broche dargestellte Base vielleicht beide Isomere enthielt. Die Brochesche Base wurde deshalb von mir auf Siedepunkt und Pikrat untersucht. Den Siedepunkt fand ich, wie angegeben. Als ich aber zu der Base die berechnete Menge Pikrinsäure in Äther gab, fiel statt des erwarteten Pikrats vom Schmelzpunkt 143° ein Pikrat aus, das roh bei 90°—95° schmolz, offenbar also ein Gemisch der beiden Pikrate 114° und 143° war. Aus der Mutterlauge gewann ich weitere Mengen desselben Pikrats. Nachdem das Pikrat aus Methylalkohol umkristallisiert war — Umkristallisieren aus Äthylalkohol erhöhte den Schmelzpunkt nur um 5° —, schmolz es bei 143°. Durch Verdampfen der Mutterlauge erhielt ich dann ein Pikrat, das roh bei 112° schmolz. Da die beiden Pikrate, deren Mengenverhältnis 1 : 1 war, mit meinen Pikraten der 1,5- und 1,3-Äthyl-methyl-pyrazole keine Depression gaben, hatte ich damit in dem Brocheschen Präparat beide Isomere festgestellt.

Trotz dieser Feststellung wurde die Athylierung des 3(5)-Methyl-pyrazols sowohl mit als ohne Alkali nochmals von mir durchgeführt. Ich hielt mich streng an die Vorschriften von Broche und erhielt bei der Äthylierung ohne Alkali die Pikratmengen 143° und 114° im Mengenverhältnis 1 : 2, bei der Äthylierung mit Alkali dagegen gleiche Mengen beider Pikrate.

Da hier die Löslichkeitsverhältnisse ähnlich wie in der Methylreihe liegen, kann hier vielleicht dieselbe Erklärung dafür gegeben werden, warum Broche das in Methylalkohol löslichere Pikrat nicht gefunden hat. Möglich ist auch, daß Broche das Pikrat des 1,3-Äthyl-methyl-pyrazols (114°) als Pikrinsäure (Schmelzpunkt 122°) angesehen hat.

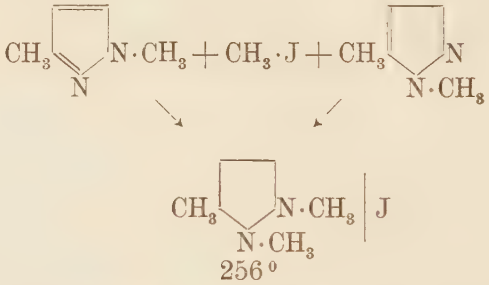
Schwieriger gestaltete sich die Aufarbeitung der Benzylierungsprodukte des 3(5)-Methyl-pyrazols. Wie aus dem praktischen Teil dieser Arbeit ersichtlich ist, entsteht hier das 1,3-Derivat gegenüber dem 1,5-Derivat in weitaus überwiegender Menge. Außerdem versagt hier die sonst so gute Trennungsmethode für die isomeren Pikrate, nämlich das Umkristallisieren aus Methylalkohol. Versuche, die Isomeren über die salzsauren Salze zu trennen, mißlangen ebenfalls, da die salzsauren Salze des 1-Benzyl-3-methyl-pyrazols — Schmelzpunkt etwa 105° — und des 1-Benzyl-5-methyl-pyrazols — Schmelzpunkt 148°—149° — beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die ätherische Lösung der Basen beide sofort ausfallen.

In diesem Fall ist es also ohne weiteres verständlich, daß Broche nur das Hauptprodukt der Reaktion, das 1,3-Derivat isoliert hat.

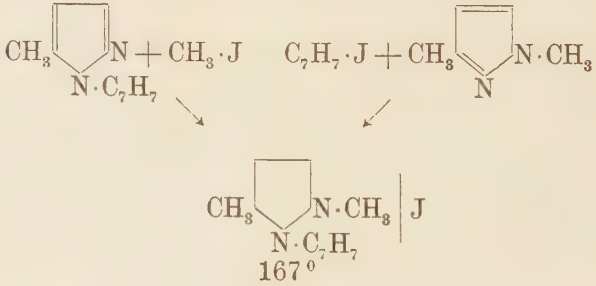
Bei der Untersuchung der Pyrazoliumsalze und ihrer Spaltung durch trockne Destillation ergab sich ein auf den ersten Blick recht verwirrendes Bild, in das jedoch volle Klarheit gebracht werden konnte.

Folgende quartäre Salze wurden von mir zum Teil auf verschiedenen Wegen dargestellt und später gespalten:

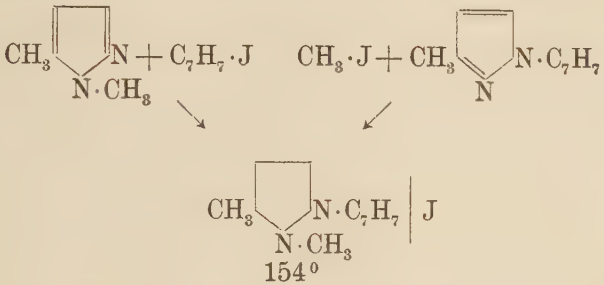
1. Jodmethylat eines Gemisches der beiden Dimethyl-pyrazole



2. Jodmethylat des 1-Benzyl-5-methyl-pyrazols oder Jodbenzylat des 1,3-Dimethyl-pyrazols

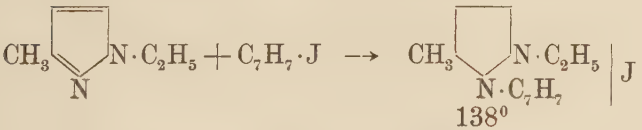


3. Jodmethylat des 1-Benzyl-3-methyl-pyrazols oder Jodbenzylat des 1,5-Dimethyl-pyrazols



4. Jodbenzylat des 1-Äthyl-5-methyl-pyrazols

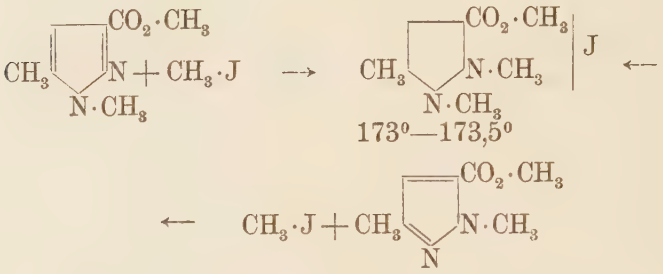
5. Jodbenzylat des 1-Äthyl-3-methyl-pyrazols



6. Jodäthylat des 1,5-Dimethyl-pyrazols

7. Jodmethylat des 1-Äthyl-5-methyl-pyrazols

8. Jodmethylat eines Dimethyl-pyrazol-carbonestergemisches

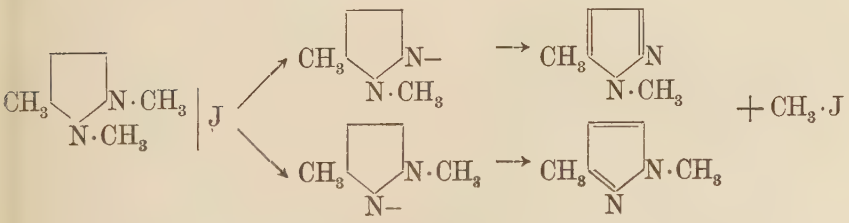


Daß die auf verschiedenen Wegen dargestellten „gemischten" Pyrazoliumsalze paarweise identisch sind, entspricht früheren Beobachtungen in der Reihe des Indazols und Pyrazols und beweist von neuem, daß das Jodatom in diesen Substanzen nicht einem bestimmten Stickstoffatom zuzuteilen ist, sondern ionogen an den gesammten Komplex gebunden ist. Die Identität ergab sich nicht nur aus den übereinstimmenden Schmelzpunkten, sondern wurde in jedem Fall auch durch die Mischprobe festgestellt.

Bemerkenswert ist, daß das Jodbenzylat des 1,3-Dimethyl-pyrazols sich als der gleiche Körper erwies, den Broche aus seinem Dimethyl-pyrazol und Jodbenzyl erhalten hatte. Vermutlich hat Broche mit einem Gemisch der beiden isomeren Dimethyl-pyrazole gearbeitet und von den entstandenen quartären Salzen das dem 1,3-Derivat entsprechende isoliert.

Bei der Spaltung des Jodmethylats der Dimethyl-

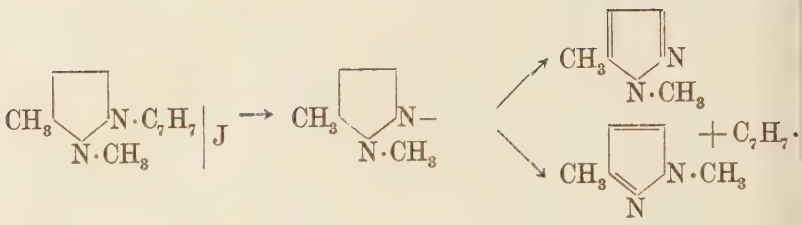
pyrazole (256°) erhielt Broche, wie schon vor ihm Jowett und Potter[1]), nur das von ihm als 1,3- bezeichnete, in Wirklichkeit also 1,5-Dimethyl-pyrazol. Ich wiederholte die Spaltung und erhielt eine zwischen 140° bis 150° siedende Base, deren Pikrat roh bei 117° bis 125° schmolz. Durch einmaliges Umkristallisieren konnte dieses Pikrat leicht in ungefähr gleich große Mengen zweier Pikrate zerlegt werden, die durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als die Salze der isomeren Dimethyl-pyrazole erkannt wurden. Die Reaktion war also in folgendem Sinne verlaufen:

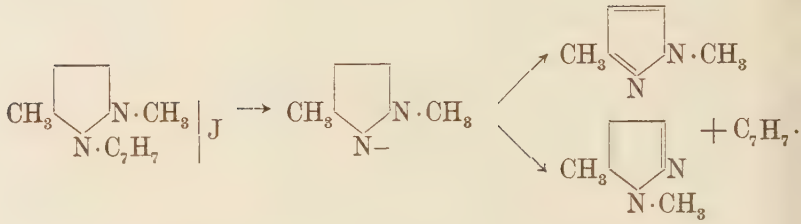


Zu demselben Ergebnis, nämlich zu zwei isomeren Dimethyl-pyrazolen als Spaltungsprodukten, kam ich bei der Zersetzung der isomeren NN-Methyl-benzyl-derivate. Es wurde jedesmal Benzyljodid abgespalten, jedoch entstand nicht ein einheitliches Dimethyl-pyrazol, sondern ein Gemisch der beiden Isomeren, gleichgültig, an welchem Stickstoff das Methyl ursprünglich gebunden war.

---

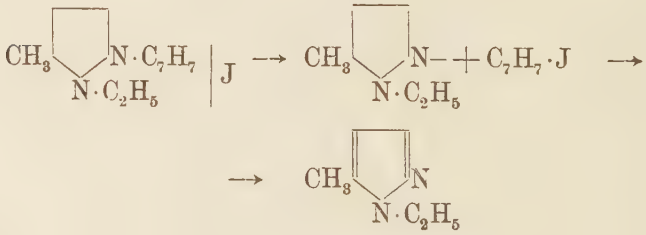
[1]) Soc. 83, 467 (1903).

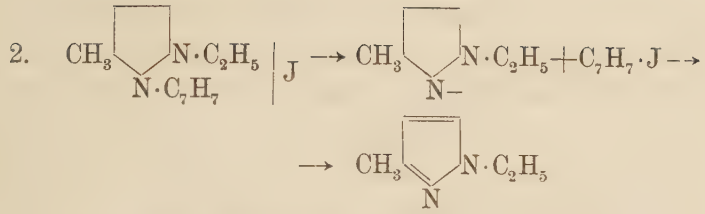
1. 

2. 

Broche hat auch hier wieder nur das 1,5-Derivat gefaßt.

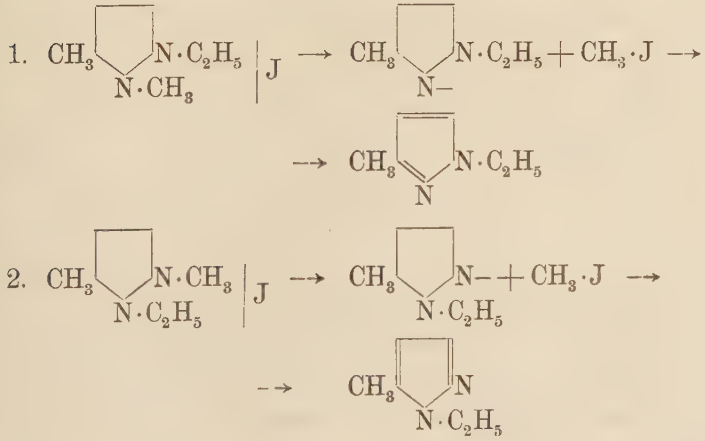
Ganz anders verlief die Spaltung der Jodbenzylate der isomeren Äthyl-methyl-pyrazole. Zwar wurde wiederum stets nur Jodbenzyl abgespalten, jedoch fand keine teilweise Verschiebung der Äthylgruppe statt. Die Reaktionen verliefen also nach dem folgenden Schema:

1. 



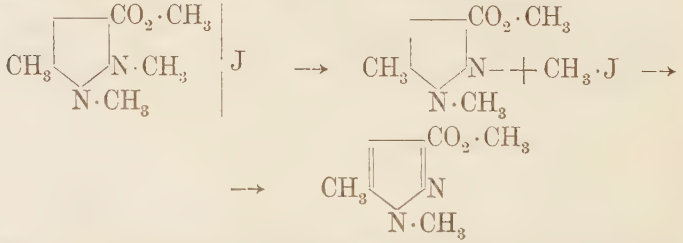
Hier stimmt der Befund von Broche mit dem meinen überein; denn auch Broche erhielt aus dem Jodäthylat des 1,3-Benzyl-methyl-pyrazols nur das angebliche 1,3-Äthyl-methyl-derivat, in Wirklichkeit also 1,5-Äthyl-methyl-pyrazol.

Dieselbe größere Haftfestigkeit der Äthyl- gegenüber der Methyl-Gruppe beobachtete ich bei den Spaltungen der Jodmethylate der isomeren Äthyl-methyl-pyrazole. Hier wurde regelmäßig Jodmethyl abgespalten, das Äthyl blieb fest an seinem Stickstoff; es entstand also wiederum nur je ein Reaktionsprodukt.



Aus der Gesamtheit dieser Beobachtungen ist deutlich zu ersehen, daß man aus dem Verlauf der Spaltungen keine Schlüsse auf eine größere Beständigkeit der 1,3- oder der 1,5-Dialkyl-pyrazole ziehen kann. Ob zwei isomere oder nur ein Spaltungsprodukt erhalten wird, hängt lediglich von der größeren oder geringeren Haftfestigkeit der einzelnen Radikale ab. In dieser Beziehung wurde festgestellt, daß von den drei Radikalen, mit denen man gearbeitet hatte, Äthyl die größte, Methyl eine mittlere und die Benzyl-Gruppe die geringste Haftfestigkeit besitzt.

Während — wie gezeigt — bei der Spaltung der NN-Dimethyl-derivate des Methyl-pyrazols 1,3- und 1,5-Dimethyl-pyrazol nebeneinander entstehen, also in einem Teil der Moleküle das eine, in einem andern Teil das andere Methyl abgespaltet wird, erhielt man bei der Zersetzung des Jodmethylats des Dimethyl-pyrazol-carbonsäure-methylesters nur das 1,5-Dimethyl-derivat.

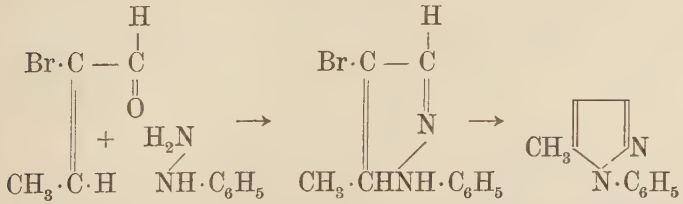


Wie im 3,5-Methyl-chlor-pyrazol das Chlor, so vermindert hier die negative Carboxymethyl-gruppe die Haftfestigkeit des Alkyls am benachbarten N-Atom, so daß dieses Radikal allein abgespaltet wird.

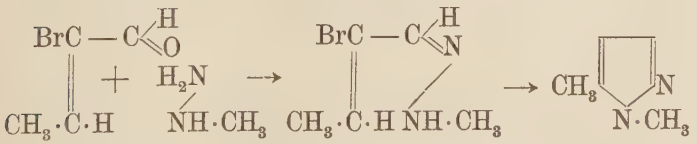
Diese Tatsache hat auch eine gewisse praktische Bedeutung. Das Spaltungsprodukt, der 1,5-Dimethyl-pyrazol-3-carbonsäureester, entsteht nämlich über das quartäre Salz und bietet somit ein Mittel, die Darstellung größerer Quantitäten dieser Substanz zu erleichtern, da bei der direkten Methylierung dieser Körper in geringerer Menge entsteht.

Weitere Beweise für die angebliche Unbeständigkeit von 1,5-Dialkyl-derivaten des Pyrazols fand Broche seiner Meinung nach bei der Kondensation von α-Bromcroton-aldehyd, Oxymethylen-aceton und dessen Benzoesäureester mit Hydrazinen. Sämtliche Kondensationen arbeitete ich nach und konnte hier ebenfalls manche Irrtümer richtigstellen.

Durch Kondensation von α-Bromcroton-aldehyd mit Phenylhydrazin erhielten Viguier[1]) und ebenso Broche ausschließlich 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol:



Analog sollte bei der Kondensation mit Methyl-hydrazin das 1,5-Dimethyl-pyrazol zu erwarten sein

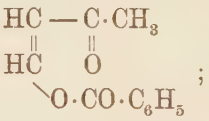


[1]) A. ch. (8) 28. 470 (1913).

Broche fand tatsächlich eine Base, deren Pikrat einheitlich war und bei 172° schmolz, ein Ergebnis, das ich bei der Nacharbeitung bestätigt fand, also reines 1,5-Derivat darstellte. Da aber Broche die Verbindung für das 1,3-Isomere hielt, glaubte er, daß bei der Reaktion das Methyl gewandert sei. In Wirklichkeit verläuft jedoch, wie man jetzt erkennt, die Umsetzung völlig normal, ohne daß eine Anlagerung des Hydrazins an die Doppelbindung als Nebenreaktion hier stattfindet.

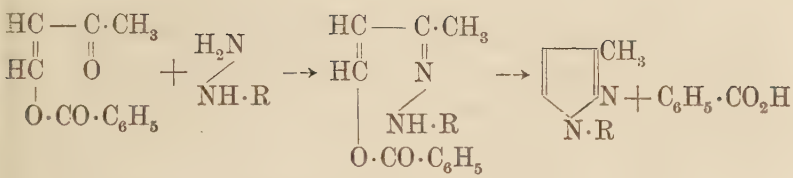
Schwieriger und verwickelter gestalteten sich die Untersuchungen über die Kondensationen des Benzoats vom Oxymethylen-aceton mit verschiedenen Hydrazinen.

Der Benzoesäureester des Oxymethylen-acetons besitzt die Formel



denn bei der Oxydation der Substanz mit Kaliumpermanganat entsteht, wie ich feststellte, Brenztraubensäure, die durch ihr p-Nitro-phenyl-hydrazon identifiziert worden ist.

Bei dieser Struktur des Esters sollten die Hydrazine gezwungen sein, am Ketonsauerstoff anzugreifen. Die Umsetzungen sollten also nach dem Schema



zu 1-Alkyl-3-methyl-pyrazol führen.

Diese Reaktion hatte man bei den früheren Versuchen als beweisend für die Struktur der entstehenden alkylierten Pyrazole angesehen, zumal Broche fand, daß tatsächlich bei der Kondensation des Esters mit Phenylhydrazin ausschließlich das bekannte 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol vom Schmelzpunkt 37° entstand.

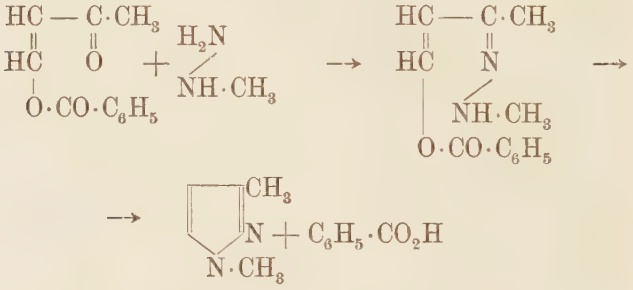
Zunächst untersuchte ich nochmals die Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Ester und kam zu dem gleichen Ergebnis wie Broche. Dagegen stellte es sich heraus, daß bei den Kondensationen mit Methyl- und Benzyl-hydrazin jeweils beide Isomeren auftreten, von denen Broche jedoch nur jedesmal das eine zu isolieren vermochte.

Die genau nach der Brocheschen Vorschrift wiederholte Kondensation mit essigs. Methylhydrazin lieferte in einer Ausbeute von 40% der Theorie ein Basengemisch, dessen pikrinsaure Salze in zwei gleiche Teile vom Schmelzpunkt 170° und 136° zerlegt werden konnten. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkte erwiesen diese Produkte als die Pikrate der isomeren Dimethyl-pyrazole.

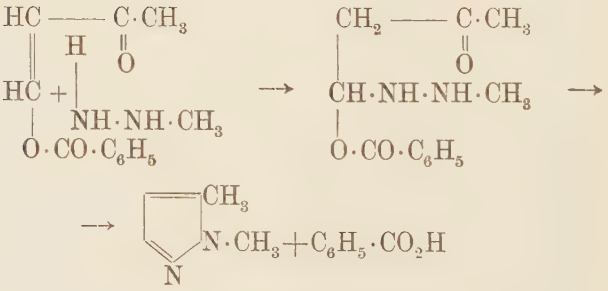
Da das Benzoat selbst gegen stärkere verseifende Mittel, z. B. Eisessig, konzentrierte Salzsäure, Diamylamin,

ziemlich beständig ist, kann nicht angenommen werden, daß erst eine teilweise Verseifung des Esters stattgefunden hatte und das Hydrazin dann an der Oxymethylen- oder Aldehyd-Gruppe angreifen konnte. Man muß vielmehr, wie ich unten weiter ausführen und durch Beispiele noch belegen werde, eine teilweise Anlagerung des Hydrazins an die Doppelbindung annehmen. Es kommen somit für die Kondensation des Benzoats mit Methylhydrazin folgende Schemata in Betracht:

1.



2.



Ein direkter Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauung würde durch die Isolierung und Analyse der

benzoylierten Zwischenprodukte erbracht worden sein, doch gelang es mir leider ebensowenig wie Broche, diese Körper zu fassen, da sie offenbar sofort $C_6H_5 \cdot COOH$ abspalten.

Die Kondensation des Benzoats mit Benzylhydrazin lieferte 73 % der Theorie eines basischen Produktes, dessen Pikrat bei ungefähr 105° schmolz. Durch Umkristallisieren konnte kein höherer Schmelzpunkt erzielt werden; man hatte also offenbar wieder das schwer zu trennende Pikratgemisch der isomeren Benzyl-methyl-pyrazole vor sich. Die aus dem Pikrat in Freiheit gesetzte Base besaß die Dichte $d_4^{20} = 1{,}0534$. Die Dichten der isomeren Benzyl-methyl-pyrazole sind

für das 1,3-Derivat: $d_4^{20} = 1{,}0494$
für das 1,5-Derivat: $d_4^{20} = 1{,}0614$

Man sieht auch hier, daß, wie bei den Methyl-derivaten, beide Isomeren nebeneinander entstanden sind, und zwar die 1,3-Verbindung in überwiegender Menge.

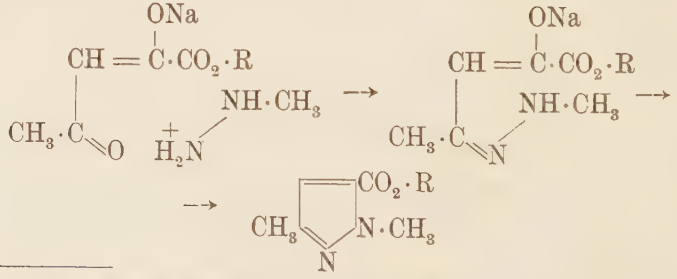
Auch bei der Kondensation des freien Oxymethylenacetons mit Methylhydrazin, sowohl in alkalischer als auch in saurer Lösung, entstanden 1,3- und 1,5-Derivate nebeneinander, während Broche nur das eine Isomere gefunden hatte.

Aus dem Verlauf der besprochenen Kondensationen ergibt sich die Schlußfolgerung, daß man durch Kondensation von Alkyl-hydrazinen mit β-Diketonen oder deren Estern keine Konstitutionsbeweise für die gebildeten

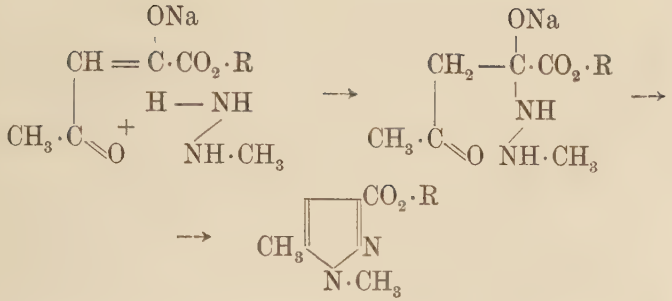
Pyrazole erbringen kann[1]). Einmal tritt normale Reaktion ein, ein anderes Mal findet daneben auch Anlagerung an die Doppelbindung statt; ein drittes Mal endlich, wie ich unten weiter zeigen werde, wird der Ketonsauerstoff gar nicht angegriffen, und es kommt ausschließlich zur Anlagerung. Dabei ist in erster Linie die Natur des Ausgangsmaterials maßgebend.

Einige weitere Versuche sollten diese Verhältnisse bestätigen. Als ich Natrium-aceton-oxalester mit Methylhydrazin kondensierte, siedete das Reaktionsgemisch unter 10 mm Druck in der Hauptsache bei 98° und 154°. Das Mengenverhältnis war 1 : 2. Die höhere Fraktion erstarrte zu strahlenförmigen Kristallen vom Schmelzpunkt 40°—42°. Es waren durch normale Reaktion und durch Anlagerung an die Doppelbindung die beiden isomeren Dimethyl-pyrazol-carbonsäure-äthylester gebildet worden

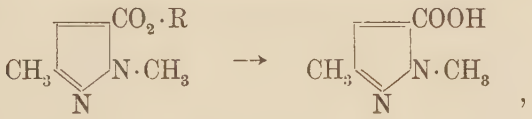
1.



[1]) Ein letzter Beweis von Broche für die angebliche Unbeständigkeit der 1,5-Dialkyl-pyrazole, der auf der Umwandlung gewisser Pyrazoline in die entsprechenden Pyrazole beruhte, hat sich gleichfalls als irrtümlich herausgestellt. Hierüber wird Herr Heimke seinerzeit in seiner Dissertation berichten.

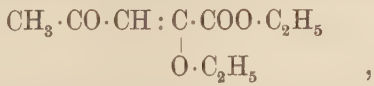
2. 

Die Ester wurden analysiert. Durch Verseifung des Esters vom Siedepunkt 98° erhielt ich die bekannte 1,3-Dimethyl-5-pyrazol-carbonsäure (207°)



durch Verseifung des isomeren Esters die isomere Säure (175°)

Ferner kondensierte ich den 0-Äthyl-aceton-oxalester



der nach Claisen[1]) dargestellt war, mit Phenyl- und Methyl-hydrazin.

[1]) B. 40. 3908 (1907).

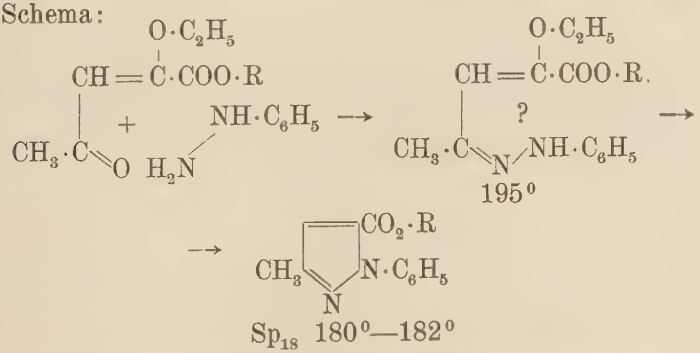
Um die Konstitution des O-Äthers einwandfrei festzulegen, oxydierte man mit Kaliumpermanganat in wäßrig-acetonischer Lösung den Äther und identifizierte die entstandene Brenztraubensäure durch ihr p-Nitrophenyl-hydrazon vom Schmelzpunkt 211°—212°. Die Äthoxygruppe des Esters befindet sich also neben der Karboxylgruppe.

Die Kondensation führte ich in soda-alkalischer Lösung durch, da in alkalischer Lösung die Verseifung des Äthers viel langsamer erfolgt als z. B. in essigsaurer Lösung. Die Kondensation mit Phenylhydrazin führte zunächst zu zwei Reaktionsprodukten: einem festen Körper, der bei 195° schmolz und in Soda löslich war, und einem unter 18 mm Druck bei 180°—182° siedenden hellgelbem Öl. Bei der Verseifung dieses Öls entstand die zugehörige Säure vom Schmelzpunkt 184°. Mischschmelzpunkt der beiden festen Körper: 165°.

Da die beiden in Frage kommenden Säuren von Claisen[1]) schon dargestellt wurden und die 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazol-carbonsäure den Schmelzpunkt 189° bis 190°, die 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazol-carbonsäure — wasserfrei — den Schmelzpunkt 136° haben soll, wurde der Versuch nochmals wiederholt. Diesmal erhielt ich nur das Öl (Sdp.$_{18}$ 181°), das die 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazol-carbonsäure lieferte. Den Schmelzpunkt dieser Säure konnte ich trotz der manigfaltigsten Umkristallisationen nicht auf die in der Literatur angegebene Höhe

[1]) A. 278. 278 (1894).

von 189°—190° bringen. Wahrscheinlich enthielt das Präparat sehr geringe Beimengungen der isomeren Säure. Der beim ersten Versuch entstandene, in Soda lösliche, feste Körper (Schmelzpunkt 195°) ist möglicherweise das noch nicht zum Ring geschlossene Phenylhydrazon des Aceton-oxalesters oder seines 0-Äthers[1]), doch steht die genauere Untersuchung der Substanz noch aus. Aus der Struktur des Produktes der Ringschließung sieht man, daß in der Hauptsache normale Reaktion, Angriff am Ketonsauerstoff, erfolgt ist, während eine Anlagerung wenn überhaupt, dann nur in geringer Menge stattgefunden hat. Die Reaktion verläuft also nach dem Schema:

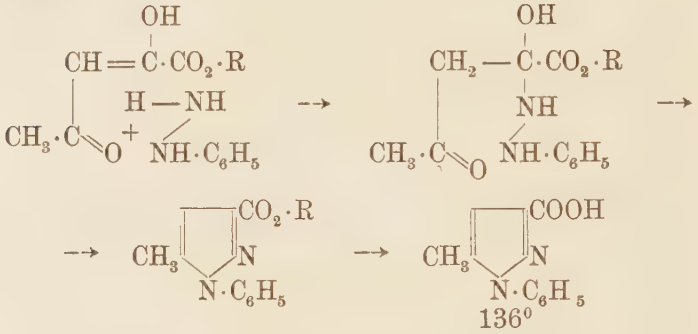


Da die Kondensation des freien Aceton-oxalesters mit Phenylhydrazin[2]) in essigsaurer Lösung zum 1-Phenyl-

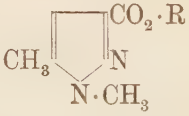
[1]) In jüngster Zeit wurde im hiesigen Institut das sehr beständige, in Soda lösliche Phenylhydrazon eines analog gebauten Körpers gefaßt, über den gelegentlich berichtet werden soll. Die Beständigkeit des Phenylhydrazons ist daher nicht zu sehr verwunderlich.

[2]) Claisen, A. 278. 278. (1894).

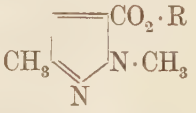
5-methyl-3-pyrazol-carbonester und durch Verseifung dieses Esters zu der zugehörigen Säure vom Schmelzpunkt (wasserfrei) 136° führt, findet hier eine Anlagerung statt, da der Ester in der Enolform vorliegend gedacht werden muß.



Die Kondensation des 0-Äthers mit Methylhydrazin ergab, daß das Reaktionsprodukt zu 79 % aus dem 1,5-Dimethyl-3-pyrazol-carbonester



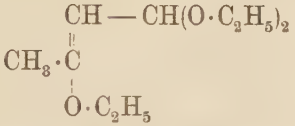
bestand, während der isomere Ester



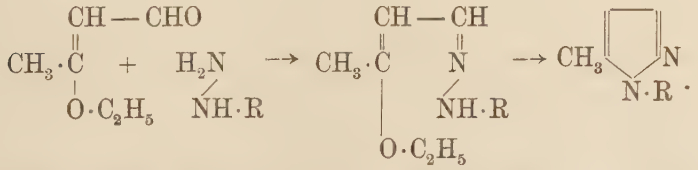
nur zu etwa 10 % gebildet war. Hier scheint die Doppelbindung durch die benachbarte Karboxylgruppe besonders reaktionsfähig zu sein und daher die Anlagerung gegenüber dem Angriff an der Ketongruppe besonders begünstigt

zu sein. Dieser Umstand, wie durch benachbarte Gruppen die Reaktionsfähigkeit einer Doppelbindung erhöht wird, ist als besonders wesentlich für den Verlauf der Reaktionen anzusehen.

Um weiteres Tatsachenmaterial für den Kondensationsverlauf von Hydrazinen zu gewinnen, stellte ich Untersuchungen am Äthoxy-crotonaldehyd-acetal an. Das Acetal



wurde von Herrn Conrad im hiesigen Institut nach der Vorschrift von Claisen[1]) und Viguier[2]) dargestellt. Es war damit zu rechnen, daß eine Verseifung des Acetals eintreten und dann durch den Angriff des Hydrazins an der Aldehydgruppe ein 1,5-Derivat entstehen würde:



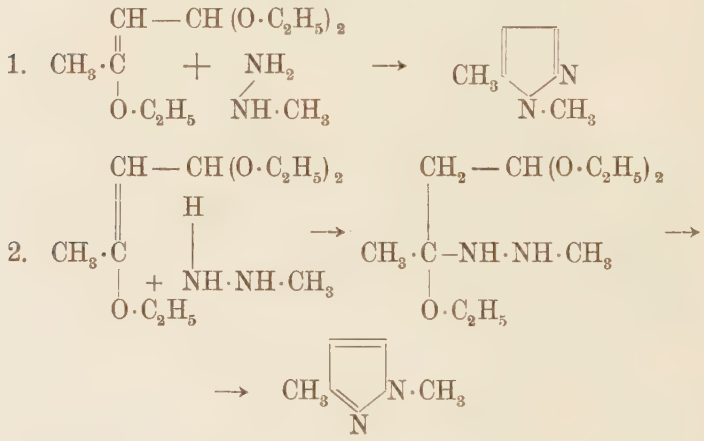
Statt dessen führte die Kondensation des Acetals mit Phenylhydrazin zu einheitlichem 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol vom Schmelzpunkt 35°. Wider Erwarten war also lediglich eine Anlagerung eingetreten.

---

[1]) B. 44. 1164 (1911).

[2]) A. ch. (8) 28. 494 (1913).

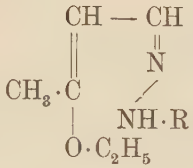
Anders, nach zwei Richtungen, verlief dagegen die Kondensation mit Methylhydrazin, die ich sowohl in alkalischer als in saurer Lösung durchführte. Nach der Trennung durch die Pikrate konnte ich durch die Schmelz- und Mischschmelzpunkte feststellen, daß beidemal die beiden isomeren Dimethylpyrazole in etwa gleichen Teilen gebildet worden waren, daß also der Verlauf der Umsetzung durch die Schemata



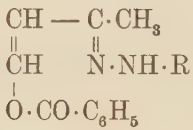
ausgedrückt wird.

Aus diesem ganzen Tatsachenmaterial ist deutlich zu ersehen, daß es unmöglich ist, durch Kondensation mit Hydrazinen einen Konstitutionsbeweis für Pyrazole zu erbringen, und es ist aus diesem Grunde durchaus verständlich, daß Broche die 1,5-Dialkyl-pyrazole in der Äthyl- und Methylreihe für 1,3-Derivate angesehen hat. Nur wenn es gelingt, die in den besprochenen Fällen

nicht isolierbaren Zwischenprodukte, in denen z. B. die Äthoxygruppe



oder der Benzoesäurerest



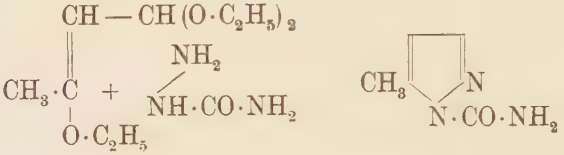
noch erhalten ist, zu fassen, lassen sich Konstitutionsbeweise führen.

Außer von der Natur des Ausgangsmaterials scheint der Reaktionsverlauf noch von der Natur des angewandten Hydrazins stark abzuhängen. Die Kondensation des Benzoesäureesters vom Oxymethylenaceton mit Phenylhydrazin lieferte ausschließlich in normaler Reaktion — Angriff am Ketonsauerstoff — das 1-Phenyl-3-methylpyrazol. Offensichtlich lagert sich das Phenylhydrazin schwerer an die Doppelbindnngen an als andere Hydrazine.

Wie diese Kondensationen mit Alkyl- und Phenyl-Hydrazinen bald so, bald so verlaufen können, reagiert auch Semicarbazid in wechselnder Weise. So erhielten z. B. v. Auwers und Daniel[1]) bei der Kondensation

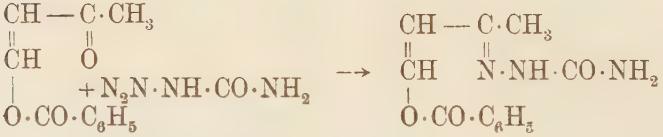
[1]) J. pr. Ch. 110. 243. (1925).

des β-Äthoxy-crotonaldehyd-acetals mit Semicarbazid das erwartete 5-Methyl-pyrazol-1-carbonamid



als einziges Reaktionsprodukt.

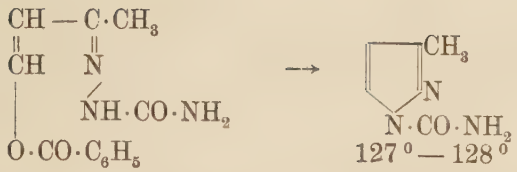
Ebenso entstand bei der Kondensation des Oxymethylen-aceton-benzoats mit Semicarbazid[2]) ein einheitliches Semicarbazon



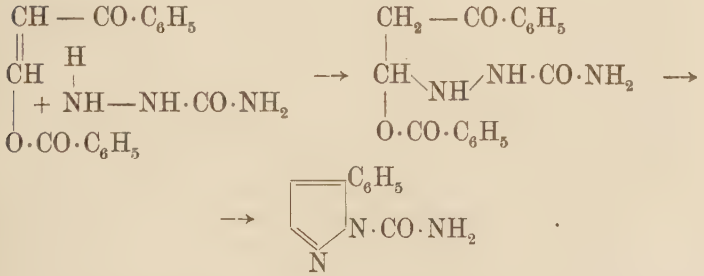
vom Schmelzpunkt 181°, dessen Zusammensetzung man nochmals durch eine Analyse bestätigte. Dieses Zwischenprodukt ist gegenüber ähnlichen Verbindungen, die bei Kondensation mit Hydrazinen vorübergehend auftreten müssen, recht beständig; denn es läßt sich z. B. aus siedendem Alkohol, ohne verändert zu werden, umkristallisieren. Erst durch vierstündiges Schütteln mit etwas konzentrierter Schwefelsäure geht der Körper in das zugehörige 3-Methyl-pyrazol-1-carbonamid über

---

[2]) J. pr. Ch. (2) 110. 260. (1925).



Im Gegensatz zu den angeführten beiden Beispielen findet dagegen bei der Einwirkung von Semicarbazid auf das Benzoat des Oxymethylen-acetophenons nicht Kondensation, sondern Addition statt, denn es entsteht bei vorsichtigem Arbeiten das labile 5-Phenyl-pyrazol-1-carbonamid [1])



Durch die vorliegende Arbeit sind schwerwiegende Irrtümer über die Isomerieverhältnisse in der Pyrazolreihe erkannt und beseitigt worden. Da man bei der Alkylierung des Indazols stets zu zwei isomeren Basen gelangte, dies aber bei der Alkylierung einfacher Homologen des Pyrazols nicht gelang, glaubte man, daß

[1]) Anlagerung von Semicarbacid ist auch bei anderen ungesättigten Ketonen beobachtet worden. Vgl. z. B. v. Auwers und Lämmerhirt, B. 54. 989 (1921).

sich Indazol und Pyrazol in dieser Beziehung grundsätzlich verschieden verhalten. Daß dies nicht der Fall ist und nicht erst unter dem Einfluß irgendeines negativen Substituenten Isomerie auftritt, wie in manchen Arbeiten aus jüngster Zeit vermutet wird, ist durch meine Untersuchungen unzweideutig festgestellt worden.

Die Frage, ob 1,3- oder 1,5-Derivate gleichberechtigte Gebilde darstellen, oder ob die eine Art vor der andern bevorzugt ist, läßt sich in dieser allgemeinen Fassung nicht beantworten. Denn bei der Darstellung der 1,3- und 1,5-N-Methyl- und N-Äthyl-derivate des Methyl-pyrazols erhält man nach den verschiedensten Methoden stets ungefähr gleiche Mengen der Isomeren, während von den Benzyl-methyl-pyrazolen ebenso regelmäßig das 1,3-Derivat ganz überwiegend entsteht, offenbar also dem 1,5-Isomeren gegenüber begünstigt ist.

Wie hier die Natur der eintretenden Substituenten von Bedeutung für die Gruppierung der Bestandteile des Moleküls ist, so machen andererseits die im Pyrazolkern bereits vorhandenen Substituenten ihren Einfluß oft sehr entschieden geltend. Festgestellt wurde dies bereits früher für Chlor[1]), ferner in dieser Arbeit für die Carboxalkyl-Gruppe, und in einer demnächst erscheinenden Arbeit wird das gleiche für Phenyl gezeigt werden.

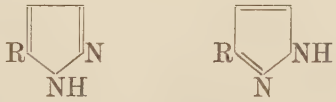
Aber auch die Versuchsbedingungen, namentlich Gegenwart oder Abwesenheit von Alkali oder Wasser,

[1]) J. pr. Ch. (2) 110, 152, 204 (1925).

spielen eine Rolle bei dem Reaktionsverlauf, wie besonders bei gewissen Chlor-pyrazolen nachgewiesen werden konnte.

Man sieht, wie groß die Zahl der in Betracht kommenden Faktoren ist und wie verschiedenartig sich die Umsetzungen in den einzelnen Fällen gestalten können. Hierin liegt gerade der Reiz dieser Untersuchungen, die über die eigenartigen Isomerieverhältnisse der Pyrazole und die hierbei im Molekül wirksamen Kräfte einigen Aufschluß zu geben versprechen.

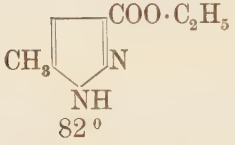
Die Grundfrage, ob von den beiden Formen eines Pyrazols

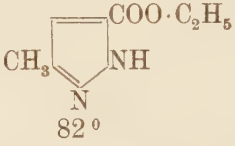


die eine vor der anderen bevorzugt ist, läßt sich auf Grund der bisherigen Erfahrungen noch nicht entscheiden, doch darf man dies immerhin als wenig wahrscheinlich bezeichnen. Näher liegt der Gedanke, daß, zum mindesten in flüssigem Zustand, Gleichgewichte beider Formen vorliegen und die Lage dieser Gleichgewichte von den äußeren Bedingungen sowie von der Natur des Substituenten abhängen.

Experimenteller Teil.

Der 3,5-Methyl-pyrazol-carbonsäure-äthylester.





Natrium-aceton-oxalester, der nach der Vorschrift von Claisen und Stylos[1]) in einer Ausbeute von etwa 75 % d. Th. gewonnen wurde, kondensierte man mit Hydrazin nach der Vorschrift von Knorr[2]) zum 3,5-Methyl-pyrazol-carbonester. Den beschriebenen Darstellungsmethoden habe ich nichts hinzuzufügen. Versuche, in ätherischer, methylalkoholischer oder äthylalkoholischer Lösung ein Pikrat zu gewinnen, scheiterten.

Die optische Untersuchung des Esters ergab folgende Resultate:

$$d\,{}^{98,8}_{4} = 1{,}0706 \qquad d\,{}^{100,1}_{4} = 1{,}0693$$

$$n_{\alpha} = 1{,}46782; \quad n_{He} = 1{,}47165; \quad n_{\beta} = 1{,}48105 \text{ bei } 101{,}1^{\circ}$$

$$n\,{}^{20}_{\alpha} = 1{,}5039 \qquad n\,{}^{20}_{He} = 1{,}5077$$

---

[1]) B. 20. 2189 (1887).

[2]) A. 279. 217 (1894).

	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_{10}O''O'N^{II\,N-}N^{=C}F$ (154,10)	39,20	39,47	0,89	1,44
Gef.	40,05	40,33	0,97	
EM	+ 0,85	+ 0,86	+ 0,08	
EΣ	+ 0,55	+ 0,56	+ 9 %	

Methylierung des 3,5-Methyl-pyrazol-carbonesters.

2,3 g Natrium wurden in absolutem Methylalkohol (25 g) gelöst und dazu 15,4 g Ester (1 Mol) und 15,6 g Jodmethyl (1,1 Mol) gegeben. Das Gemisch siedete lebhaft auf; als die Hauptreaktion vorüber war, erhitzte man das Gemisch noch etwa $^3/_4$ Stunde auf dem Wasserbad unter Rückfluß und Quecksilberverschluß bis zur neutralen Reaktion. Der Alkohol wurde dann möglichst abdestilliert, das in reichlicher Menge abgeschiedene Natriumjodid löste man in wenig Wasser, hob die obere ölige Schicht ab, schüttelte die wässerige Schicht zweimal mit Äther durch, gab den Äther zu dem Öl und trocknete über Natriumsulfat. Die Rektifikation ergab zwei Fraktionen, die unter 11 mm Druck zwischen 91° und 100° und dann konstant bei 144° siedeten. Die niedere Fraktion ging bei nochmaliger Destillation konstant bei 91° (11 mm) über, die höhere Fraktion erstarrte zu einer festen Kristallmasse, die nach dem Verreiben mit kaltem Benzol oder besser nach dem Umkristallisieren aus Ligroin (70°—80°) bei 73° schmolz.

Die Analyse zeigte, daß bei der Behandlung mit Methylalkohol und Methyljodid aus dem Äthylester der Methylester gebildet worden war.

Bei dieser Reaktion waren die folgenden beiden Ester in einer Gesamtausbeute von 65 % d. Th. im Mengenverhältnis 1 : 2 gebildet worden:

1. Der 1,5-Dimethyl-3-pyrazol-carbonester.

0,1046 g Subst.: 16,9 ccm N. (16,5° 747 mm).

$C_7H_{10}O_2N_2$. Ber.: N. 18,2 %. Gef.: N. 18,3 %.

$d\,\frac{99,4}{4} = 1,0779$ $\qquad$ $d\,\frac{99,8}{4} = 1,0775$

$n_\alpha = 1,46890$; $n_{He} = 1,47283$; $n_\beta = 1,48202$ bei 99,8°

$n\,\frac{20}{\alpha} = 1,5048$ $\qquad$ $n\,\frac{20}{He} = 1,50874$

	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_{10}O''O'N^{II}{}^{N-}N^{=C}{}_{F}$ (154,18)	39,20	39,47	0,89
Gef.	39,82	40,11	0,95
EM	+ 0,62	+ 0,64	+ 0,06
EΣ	+ 0,40	+ 0,42	+ 7 %

2. Der 1,3-Dimethyl-5-pyrazol-carbonester.

0,0948 g Subst.: 15,2 ccm N (17° 747 mm).

$C_7H_{10}O_2N_2$. Ber. N. 18, 2 %; Gef. N. 18, 1 %.

Die optische Untersuchung ergab folgende Resultate:

$d\,\frac{12,85}{4} = 1,1151$ $\qquad$ $d\,\frac{20}{4} = 1,108$

$n_\alpha = 1{,}48854$; $n_{He} = 1{,}49271$; $n_\beta = 1{,}50325$;
$n_\gamma = 1{,}51284$ bei 12,85°

$n_\alpha^{20} = 1{,}4853$ $\qquad$ $n_{He}^{20} = 1{,}4895$

	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_{10}O''O'N^{II}{}^{N-N=C}{}_{F}$ (154,18)	39,20	39,47	0,89	1,44
Gef.	39,87	40,16	1,02	1,68
EM	+ 0,67	+ 0,69	+ 0,13	+ 0,24
EΣ	+ 0,34	+ 0,45	+ 15%	+ 17%

Die Ester sind in Wasser schwer, in Äther leicht löslich.

Verseifung der Ester.

Die Verseifung der Ester zu den zugehörigen Säuren führte ich hier wie bei den Äthyl- und Benzyl-derivaten stets in der gleichen Weise aus:

Der in Äthylalkohol gelöste Ester wurde mit der $^5/_4$fach molekularen Menge alkoholischen Ätznatrons unter Rückfluß auf dem Wasserbad erhitzt. Die Verseifung ist in den meisten Fällen nach etwa $^1/_2$ Stunde beendet. Der Alkohol wird dann vollständig abgedampft, der Rückstand, das Natriumsalz der Säure, in wenig Wasser gelöst und dann die Säure durch verdünnte Salzsäure in Freiheit gesetzt.

1,5-Dimethyl-3-pyrazol-carbonsäure.

Die Säure läßt sich aus Wasser leicht umkristallisieren und schmilzt bei 176°; in Alkohol ist sie leicht löslich.

Aus 14 g Ester erhielt man 10,2 g Säure = 82 % der Theorie.

0,0600 g Subst.: 10,6 ccm N (21° 755 mm).

$C_6H_8O_2N_2$. Ber.: N. 20,0 %; Gef.: N. 19,8 %.

1,3-Dimethyl-5-pyrazol-carbonsäure.

Das Rohprodukt schmolz bei 205°—206°. Nach dem Umkristallisieren aus Äthylalkohol lag der Schmelzpunkt bei 207°. Die Säure ist in siedendem Wasser sehr schwer löslich und kann dadurch von der isomeren Säure getrennt werden.

Ausbeute: Aus 11 g Ester = 8,7 g = 87 % d. Th:

0,0484 g Subst.: 8,65 ccm N (21° 755 mm).

$C_6H_8O_2N_2$. Ber.: N. 20,0 %; Gef.: N. 20,1 %.

Die Bromierung[1]) wurde in allen drei Versuchsreihen in der gleichen Weise wie folgt durchgeführt. Man löste die Säure in Eisessig und gab dazu die berechnete Menge Brom (1 Mol). Beim Zusammengeben der Komponenten (Brom gleichfalls in Eisessig) trat zunächst Entfärbung des Broms ein, zuletzt blieb die Lösung schwach gefärbt. Auf dem Wasserbad dampfte man dann zur Trockne und erhielt sofort als Rohprodukt die in 4-Stellung substituierte Säure.

1,5-Dimethyl-4-brom-3-pyrazol-carbonsäure.

Aus 1,6 g Säure vom Schmelzpunkt 176° erhielt man 2,4 g Rohprodukt. Die Säure wird in Alkali ge-

[1]) Vgl. auch v. Auwers und Dereser, B. 52. 1340 (1919).

löst, durch verdünnte Salzsäure gefällt und aus Wasser umkristallisiert. Weißes kristallines Pulver vom Schmelzpunkt 195°.

0,0913 g Subst. ergaben 0,0788 g AgBr.

$C_6H_7N_2O_2$ Br. Ber. Br. 36,5 %; Gef. Br. 36,7 %.

1,3-Dimethyl-4-brom-5-pyrazol-carbonsäure

Die Säure ist in kochendem Wasser und Benzol sehr schwer löslich. Der Schmelzpunkt lag nach dem Lösen in Natronlauge und Fällen mit verdünnter Salzsäure bei 232°; die Verbindung sah wie Zellulose aus.

0,1000 g Subst. ergaben 0,0864 gr AgBr.

$C_6H_7N_2O_2$ Br. Ber. Br. 36,5 %; Gef. Br. 36,8 %.

Veresterung der gebromten Säuren.

Die Veresterung der gebromten Säuren führte ich in allen drei Versuchsreihen folgendermaßen durch: Etwa 2 g Säure wurden mit der 20fachen Gewichtsmenge 3 %iger methylalkoholischer Salzsäure unter Rückfluß auf dem Wasserbad etwa 3 Stunden erhitzt. Nachdem dann der Alkohol zum größten Teil abdestilliert war, setzte man dem Rückstand Wasser zu, nahm das abgeschiedene Öl in Äther auf und schüttelte den Äther zur Entfernung der evtl. nicht veresterten Säure mit Sodalösung durch. War keine Veresterung erfolgt, so gewann man durch Zusatz von Salzsäure zu der Sodalösung die Säure quantitativ zurück. War ein Ester gebildet worden, so gewann man ihn aus dem Äther.

1,5-Dimethyl-4-brom-3-pyrazol-carbonsäure-methylester.

Bei der Veresterung der Säure vom Schmelzpunkt 195° gewann man beim Ansäuern des Sodaauszuges keine Spur Säure zurück. Der verdampfte Äther hinterließ ein Produkt, das aus Ligroin umkristallisiert wurde und dann bei 80° schmolz.

0,1097 g Subst. ergaben 0,0886 g AgBr.

$C_7H_9O_2N_2$ Br. Ber. Br. 34,3 %; Gef. Br. 34,4 %.

Der Versuch, die isomere Säure (232°) selbst durch stärker veresternde Mittel — Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine unter Rückfluß erhitzte Lösung der Säure in Methylalkohol — zu verestern, gelang nicht. Man erhielt das Ausgangsmaterial quantitativ zurück.

Darstellung der Dialkyl-pyrazole durch Kohlendioxydabspaltung der zugehörigen Säuren.

Die Kohlendioxydabspaltung aus den Säuren führte ich in allen Versuchsreihen gleich durch. Die Säure erhitzte man in einem Destillierkolben mit schräg nach oben gerichtetem Abflußrohr im Paraffinbad. Die Außentemperatur betrug durchschnittlich 225°—230°. Sobald die Kohlendioxydentwicklung aufgehört hatte, was durchschnittlich nach einer Stunde der Fall war (Prüfung mit Kalkwasser!), wurde der Kolben umgestellt und die entstandene Base abdestilliert.

1,3-Dimethyl-pyrazol.

4 g Säure (207°) lieferten bei der Kohlendioxydabspaltung in quantitativer Ausbeute das 1,3-Dimethylpyrazol vom Siedepunkt 136°. Helles, wasserklares Öl, das in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist und, wie alle von mir dargestellten Dialkyl-pyrazole, den starken, charakteristischen Pyrazolgeruch hat.

0,0650 g Subst.: 16,8 ccm N. (15° 735 mm)
0,0805 g Subst.: 0,1837 g CO_2 und 0,0612 g H_2O.
$C_5H_8N_2$. Ber. C. 62,5%; H. 8,3%; N. 29,2%.
Gef. C. 62,3%; H. 8,5%; N. 29,0%.

Die optische Untersuchung ergab folgende Resultate:

$$d\,\frac{17,1}{4} = 0,9561 \qquad d\,\frac{20}{4} = 0,9536$$

$$n_\alpha = 1,46878; \quad n_{He} = 1,47228; \quad n_\beta = 1,48088;$$
$$n_\gamma = 1,48852 \text{ bei } 17,1°$$

$$n\,\frac{20}{\alpha} = 1,4675 \qquad n\,\frac{20}{He} = 1,4710$$

	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. f. C_5H_8 $N^{II}N-N^{=C}F$ (96,08)	28,36	28,58	0,72	1,17
Gef.	27,98	28,15	0,61	1,00
EM	— 0,38	— 0,43	— 0,11	— 0,17
EΣ	— 0,40	— 0,45	— 15%	— 15%

Sein Pikrat ist ein dunkel-goldgelb gefärbter Körper, schmilzt bei 137° und ist in Methylalkohol leicht löslich.

Es kann dadurch von dem isomeren Pikrat, wenn Gemische vorliegen, äußerst leicht durch einmalige Umkristallisation getrennt werden.

1,5-Dimethyl-pyrazol.

Durch Kohlendioxydabspaltung aus der Säure (176°). Es siedet bei gewöhnlichem Druck bei 153° (T. g. i. D.) und ist ein helles, in den organischen Lösungsmitteln leicht lösliches Öl.

0,0956 g Subst.: 24,5 ccm N (17° 752 mm).

0,1076 g Subst.: 0,2459 g CO_2 und 0,0820 g H_2O.

$C_5H_8N_2$. Ber.: C. 62,5 %; H. 8,3 %; N. 29,2 %.

Gef.: C. 62,4 %; H. 8,5 %; N. 29,2 %.

Die optische Untersuchung ergab folgende Resultate:

$$d\,{}^{15,75}_{4} = 0{,}9837 \qquad d\,{}^{20}_{4} = 0{,}9800$$

$$n_\alpha = 1{,}47827; \quad n_{He} = 1{,}48195; \quad n_\beta = 1{,}49070;$$
$$n_\gamma = 1{,}49813 \text{ bei } 15{,}75^0$$

$$n\,{}^{20}_{\alpha} = 1{,}47636 \qquad n\,{}^{20}_{He} = 1{,}48004$$

	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. f. $C_5H_8N^{II}N{-}N{=}C{-}F$ (96,08)	28,36	28,58	0,72	1,17
Gef.	27,66	27,84	0,61	0,98
EM	— 0,70	— 0,74	— 0,11	— 0,19
EΣ	— 0,73	— 0,77	— 15 %	— 16 %

Sein Pikrat aus Äther bildet hell-zitronengelbe Nädelchen, die in Methylalkohol schwer löslich sind und bei 172° schmelzen.

1,5-Dimethyl-4-brom-pyrazol.

Durch Kohlendioxydabspaltung aus der Säure (195°). Die Base siedet unter gewöhnlichem Druck unter Zersetzung. Das Reaktionsprodukt erstarrt zu sternchenförmigen Kristallen, die bei 39,5°—40° schmelzen. In Methylalkohol, Äthylalkohol, Benzol sehr leicht, in Äther ziemlich leicht, in Wasser und Ligroin schwer löslich.

0,0913 g Subst.: 12,8 ccm N (14° 740 mm).

$C_5H_7N_2Br$. Ber.: N. 16,0%; Gef.: N. 15,9%.

Sein Pikrat fällt aus Äther sofort aus und schmilzt, umkristallisiert aus Alkohol, bei 123°.

Dasselbe Bromderivat wurde erhalten aus dem 1,5-Dimethyl-pyrazol und Brom, beide in Eisessig gelöst. Der verdampfte Eisessig hinterließ ein bromwasserstoffsaures Salz vom Schmelzpunkt 125°—126°, auf dessen Reinigung man verzichtete. Durch Alkali wurde die Base in Freiheit gesetzt, in Äther aufgenommen und das pikrinsaure Salz vom Schmelzpunkt 123° gewonnen. Mischschmelzpunkt keine Depression.

1,3-Dimethyl-4-brom-pyrazol.

Nachdem die Kohlendioxydabspaltung aus der Säure (232°) beendet war, ging unter gewöhnlichem Druck bei etwa 202° unter Zersetzung ein Öl über, das unter 10 mm Druck im Vakuum bei 75° konstant siedete. Die Base ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

0,1138 g Subst.: 15,9 ccm N (14° 740 mm).

$C_5H_7N_2$ Br. Ber.: N. 16,0 %; Gef.: N. 15,9 %.

Ihr Pikrat fällt aus Äther nicht sofort aus, sondern erst nach starkem Eindampfen und Kratzen. In Äthylalkohol ist es zum Unterschied von Isomeren leicht löslich. Einmal in Äthylalkohol gelöst und mit Wasser gefällt, schmolz es bei 117°. Mischschmelzpunkt mit dem isomeren Pikrat: etwa 100°.

Diese Base kann auch leicht aus dem 1,3-Dimethylpyrazol und Brom gewonnen werden. Man erhält zunächst ein bromwasserstoffsaures Salz vom Schmelzpunkt etwa 105°—106°; ein Gemisch mit dem Isomeren (Schmelzpunkt 125°—126°) schmolz bei etwa 80°. Die durch Alkali in Freiheit gesetzte Base gab das bekannte Pikrat von 117°. Mischschmelzpunkt keine Depression.

Äthylierung des 3,5-Methyl-pyrazol-carbonsäureesters.

1. Ohne Alkali.

Beim Erhitzen von 3 g Ester mit der doppelten Gewichtsmenge Bromäthyl in der Bombe einen Tag auf 100° war keine Reaktion zu verzeichnen; durch eintägiges Erhitzen auf 140° erhält man geringe Mengen eines Umsetzungsproduktes. Als man die Komponenten zwei Tage lang auf 140° erhitzte, entstand ein festes Produkt. Es wurde aus der Bombe mit Wasser herausgespült und das überschüssige Bromäthyl auf dem Wasserbad verjagt. Durch Ammoniak zerlegte man dann die brom-

wasserstoffsauren Salze, nahm das abgeschiedene Öl in Äther auf und trocknete über Natriumsulfat. Unter 13 mm Druck gingen zwei Fraktionen über, die eine bei 102°—103°, die andere bei 155°. Die Mengen waren wie 1 : 3. Bei diesem Versuch war etwas quartäres Salz entstanden: den wäßrigen Rückstand dampfte man auf dem Wasserbad ein, trocknete im Vakuum und kristallisierte den Rückstand aus absolutem Alkohol um. Man erhielt das quartäre Salz als weißes, sehr hygroskopisches Pulver vom Schmelzpunkt 183°—185°.

2. Mit Alkali.

1 Atomg. Natrium in der 20fachen Gewichtsmenge abs. Äthylalkohols, 1 Molg. Ester und $1^1/_2$ Molg. Bromäthyl wurden unter Rückfluß erhitzt und wie üblich (siehe Methylierung) aufgearbeitet.

Aus 55 g Ester erhielt ich bei der Destillation im Vakuum unter 12 mm Druck folgende Fraktionen:

I. 12,5 g 12 mm 100°—115°;
II. 5 g 12 mm 115°—150°;
III. 40 g 12 mm 150°—159°
= 88,5% d. Th. an Basen.

Nach dreimaliger Destillation konnten die Fraktionen zerlegt werden in

15,5 g 12 mm 101,5°—102° konstant;
und 40 g 12 mm 154° konstant.

Es waren folgende Ester entstanden:

1. Der 1-Äthyl-5-methyl-3-pyrazol-carbonester.

0,1651 g Subst.: 23,4 ccm N (22° 743,5 mm).

$C_9H_{14}O_2N_2$ Ber.: N. 15,4 %; Gef.: N. 15,6 %.

Die optische Untersuchung lieferte folgende Resultate:

$$d\,\frac{20,2}{4} = 1,0790 \qquad d\,\frac{20}{4} = 1,079$$

$$n_\alpha = 1,48838;\quad n_{He} = 1,49210;\quad n_\beta = 1,50166;$$

$$n_\gamma = 1,50984 \text{ bei } 20,2°$$

$$n\,\frac{20}{\alpha} = 1,4885 \qquad n\,\frac{20}{He} = 1,4922$$

	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{14}N^{II}N{-}N{=}C\,O''O'F$ (182,13)	48,40	48,71	1,03	1,67
Gef.	48,71	49,03	1,13	1,81
EM	+0,31	+0,32	+0,10	+0,14
EΣ	+0,17	+0,18	+10%	+8%

Der Ester bildet ein wasserklares, dickflüssiges Öl, das in den organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist und ohne Zersetzung bei etwa 285° destilliert werden kann. Auf genaue Feststellung dieses Siedepunktes wurde verzichtet. Der Ester gibt weder in ätherischer noch in methylalkoholischer Lösung ein Pikrat.

2. Der 1-Äthyl-3-methyl-5-pyrazol-carbonester.

0,2318 g Subst.: 32,6 ccm N (23° 742 mm).

$C_9H_{14}O_2N_2$. Ber.: N. 15,4 %; Gef.: N. 15,4 %.

Die optische Untersuchung ergab folgende Resultate:

$$d\,\frac{19,7}{4} = 1,0403 \qquad d\,\frac{20}{4} = 1,040$$

$$n_\alpha = 1,47320; \quad n_{He} = 1,47695; \quad n_\beta = 1,48664;$$

$$n_\gamma = 1,49498 \text{ bei } 19,7^\circ$$

$$n\,\frac{20}{\alpha} = 1,4731 \qquad n\,\frac{20}{He} = 1,4768$$

	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{14}N^{II}N{-}N{=}C\,O''O'F$ (182,13)	48,40	48,71	1,03	1,67
Gef.	49,13	49,48	1,19	1,92
EM	+0,73	+0,77	+0,16	+0,25
EΣ	+0,40	+0,42	+16%	+15%

Der Ester ist wie sein Isomerer ein dickflüssiges, klares Öl, das bei etwa 235° gleichfalls unzersetzt destilliert. Der Ester bildet ein Pikrat vom Schmelzpunkt 68°—70°, das schon durch Benzol oder Ligroin gespaltet wird. Es wurde durch Lösen in Methylalkohol und Fällen mit Wasser gereinigt.

1-Äthyl-3-methyl-5-pyrazol-carbonsäure.

Die Säure wurde durch Verseifung des zugehörigen Esters (Siedepunkt 12 mm 101,5°) gewonnen. Sie bildet ein weißes kristallines Pulver, das durch Umkristallisieren aus Benzol oder Wasser leicht auf den konstanten Schmelzpunkt 141°—142° gebracht werden kann. Leicht löslich in Äther, Benzol, Alkohol; ziemlich leicht in verdünnten Mineralsäuren.

0,0832 g Subst.: 13,5 ccm N. (20° 748 mm).

0,1122 g Subst.: 0,2248 g CO_2 und 0,0654 g H_2O.

$C_7H_{10}O_2N_2$. Ber.: C. 54,5 %; H. 6,5 %; N. 18,2 %;
Gef.: C. 54,6 %; H. 6,5 %; N. 18,1 %.

1-Äthyl-5-methyl-3-pyrazol-carbonsäure.

Durch Verseifung des Esters (12 mm 154°). Die Säure bildet ein weißes Pulver, das in Alkohol leicht, in Äther, Benzol und Wasser schwer löslich ist. Um sie zu reinigen, kann man sie in konzentrierter Salzsäure lösen und dann durch Wasser wieder fällen. Aus Wasser läßt sie sich gut umkristallisieren zum Schmelzpunkt 136°—137°.

Mischschmelzpunkt der isomeren Säuren: ungefähr 120°.

0,0438 g Subst.: 7,1 ccm N (20° 748 mm).

0,1018 g Subst.: 0,2032 g CO_2 und 0,0592 g H_2O.

$C_7H_{10}O_2N_2$. Ber.: C. 54,5 %; H. 6,5 %; N. 18,2 %.
Gef.: C. 54,4 %; H. 6,5 %; N. 18,1 %.

1-Äthyl-3-methyl-4-brom-5-pyrazol-carbonsäure.

Man erhält zunächst das bei 194° unter lebhafter Entwicklung von Kohlendioxyd und Bromwasserstoff schmelzende bromwasserstoffsaure Salz, das durch Lösen in Aceton und Fällen mit Wasser oder durch Verreiben mit siedendem Wasser in obige Säure vom Schmelzpunkt 159° bis 160° übergeht.

0,1100 g Subst. ergaben 0,0890 g AgBr.

$C_7H_9N_2O_2$ Br. Ber.: Br. 34,3 %; Gef.: Br. 34,4 %.

1-Äthyl-5-methyl-4-brom-3-pyrazol-carbonsäure.

Läßt sich schlecht aus Benzol, besser aus Aceton oder Wasser umkristallisieren. Schmelzpunkt: 149° bis 150°. Bei 175° beginnt die Kohlendioxydabspaltung.

0,1104 g Subst. ergaben 0,0892 g AgBr.

$C_7H_9N_2O_2$ Br. Ber.: Br. 34,3%; Gef. Br. 34,4°.

1-Äthyl-5-methyl-4-brom-3-pyrazol-carbonsäuremethylester.

Das Rohprodukt stellte ein Öl dar, das durch Verreiben mit ein paar Tropfen abs. Äthers fest wurde. Umkristallisiert wurde es aus Ligroin (70°—80°) oder viel kochendem Wasser. Schmelzpunkt 65°—66°.

0,1280 g Subst. ergaben 0,0980 g AgBr.

$C_8H_{11}N_2O_2$ Br. Ber.: Br. 32,4%; Gef.: Br. 32,6%.

Die isomere Säure (160°) wurde selbst bei Anwendung viel stärkerer Veresterungsmethoden nicht verestert.

1-Äthyl-3-methyl-pyrazol.

Das durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus der zugehörigen Säure erhaltene Produkt siedete unter gewöhnlichem Druck konstant bei 152°. In Eisessig, Alkohol, Äther, Aceton, Benzol leicht löslich.

0,0683 g Subst.: 15,5 ccm N (17° 746 mm).

$C_6H_{10}N_2$. Ber.: N. 25,5%; Gef.: N. 25,7%.

Die optische Untersuchung ergab folgende Resultate:

$$d\,{}^{16,2}_{4} = 0{,}9389 \qquad d\,{}^{20}_{4} = 0{,}936$$

$$n_\alpha = 1{,}46\,571; \quad n_{He} = 1{,}46\,922; \quad n_\beta = 1{,}47\,742;$$
$$n_\gamma = 1{,}48\,480 \text{ bei } 16{,}2^0$$

$$n\,{}^{20}_{\alpha} = 1{,}4640 \qquad n\,{}^{20}_{He} = 1{,}4675$$

	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. f. $C_6H_{10}N^{II}N{-}N^{=C}F$ (110,10)	32,96	33,20	0,79	1,29
Gef.	32,46	32,67	0,70	1,14
EM	— 0,50	— 0,53	— 0,09	— 0,15
EΣ	— 0,45	— 0,48	— 11 %	— 12 %

Das aus stark verdünnter ätherischer Lösung gefällte Pikrat schmolz roh und einmal aus Äthylalkohol umkristallisiert bei 114°—115°. Beim Trocknen auf dem Wasserbad zersetzte es sich langsam. Es ist ein zitronengelbes, kristallines Pulver.

1-Äthyl-5-methyl-pyrazol.

Aus 5 g Säure (137°) erhielt man 3,3 g Base als helles Öl, das abweichend von der Angabe von Broche bei 161° siedet und in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist.

Die optische Untersuchung ergab folgende Resultate:

$$d\,{}^{18,0}_{4} = 0{,}9530 \qquad d\,{}^{20}_{4} = 0{,}951$$

$n_\alpha = 1{,}47162$; $n_{He} = 1{,}47502$; $n_\beta = 1{,}48332$;
$n_\gamma = 1{,}49045$ bei 18,0°

$n_\alpha^{20} = 1{,}4707$ $n_{He}^{20} = 1{,}4741$

	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. f. $C_6H_{10}N^{II}N{-}N{=}C_F$ (110,10)	32,96	33,20	0,79	1,29
Gef.	32,33	32,53	0,68	1,10
EM	— 0,63	— 0,67	— 0,11	— 0,19
EΣ	— 0,57	— 0,61	— 14 %	— 15 %

Das Pikrat aus Äther schmilzt bei 143° und gibt mit dem Brocheschen Pikrat keine Depression.

Benzylierung des 3,5-Methyl-pyrazol-carbonesters.

15,4 g Ester, 2,3 g Natrium in absolutem Äthylalkohol und 25 g Benzylchlorid erhitzte man, wie üblich, unter Rückfluß bis zur neutralen Reaktion und arbeitete dann das Reaktionsprodukt in der üblichen Weise auf. Unter 9 mm Druck siedeten folgende Fraktionen:

I. 58°—68° II. 152°—175° III. 206°—218°

Fraktion II zu Fraktion III war im Mengenverhältnis 2 : 3 entstanden.

Fraktion I wurde vernachlässigt, da sie aus überschüssigem Benzylchlorid und etwa gebildetem Äthylbenzyläther bestand.

Aufarbeitung von Fraktion II:

Bei nochmaliger Destillation unter 9 mm Druck

ging etwa der fünfte Teil des Öls bei 150°—152° über, erstarrte und erwies sich nach dem Verreiben mit Ligroin als Ausgangsmaterial durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt. Der Rest von Fraktion II siedete bei 155°—175°.

Aufarbeitung von Fraktion III:

Eine nochmalige Destillation von Fraktion III ergab ein konstant siedendes Öl unter 11 mm Druck bei 216°. Es war der

1-Benzyl-5-methyl-3-pyrazol-carbonester.

Dick zähflüssig, in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0,1041 g Subst.: 10,3 ccm N (12° 755 mm).

$C_{14}H_{16}O_2N_2$. Ber.: N. 11,5 %; Gef.: N. 11,6 %.

Die optische Untersuchung ergab folgende Resultate:

$$d_4^{15,6} = 1,1293 \qquad d_4^{20} = 1,1249$$

$$n_\alpha = 1,54567; \quad n_{He} = 1,55070; \quad n_\beta = 1,56284;$$

$$n_\gamma = 1,57380 \text{ bei } 15,6^\circ$$

$$n_\alpha^{20} = 1,54369 \qquad n_{He}^{20} = 1,54872$$

	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{14}H_{16}O''O'N^{II}\,{}^{N-}N{=}^{C}F_4$ (244,15)	67,71	68,20	1,61	2,61
Gef.	68,42	68,95	1,78	2,90
EM	+ 0,71	+ 0,75	+ 0,17	+ 0,21
EΣ	+ 0,29	+ 0,31	+ 11%	+ 11%

Um den zweiten isomeren Ester zu gewinnen, schüttelte man die ganzen niederen Fraktionen, die in Ligroin (30°) gelöst waren, zur Entfernung des Ausgangsmaterials mit Claisenscher Lauge[1]) durch. Nach dem Abdestillieren des Ligroins erhielt man einen Rückstand, der unter 11 mm Druck konstant bei 170°—171° siedete und der

1-Benzyl-3-methyl-5-pyrazol-carbonester

war. Wasserhelles, zähflüssiges Öl, in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0,1335 g Subst.: 13,4 ccm N (13° 741 mm).

$C_{14}H_{16}O_2N_2$. Ber.: N. 11,5 %; Gef.: N. 11,6 %.

Die optische Untersuchung ergab folgende Resultate:

$$d\,\frac{15,4}{4} = 1,1150 \qquad d\,\frac{20}{4} = 1,1104$$

$$n_\alpha = 1,53771; \quad n_{He} = 1,54294; \quad n_\beta = 1,55520;$$

$$n_\gamma = 1,56634 \text{ bei } 15,4°$$

$$n\,\frac{20}{\alpha} = 1,53564 \qquad n\,\frac{20}{He} = 1,54087 \ .$$

	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{14}H_{16}O''O'N^{II}N-N=C_{F_4}$ (244,15)	67,71	68,20	1,61	2,61
Gef.	68,46	69,02	1,84	3,01
EM	+0,75	+0,82	+0,23	+0,40
EΣ	+0,31	+0,34	+14%	+15%

[1]) Claisensche Lauge: 350 g KOH in 250 g H_2O gelöst, dazu Methylalkohol bis zum Liter.

Als der Claisenschen Lauge Salzsäure zugesetzt wurde, fiel ein weißer Körper aus, der roh bei 126°—128° schmolz. Als man eine Probe des Esters (Sdp. 216°) mit Claisenscher Lauge verrieb und genau so verfuhr, erhielt man denselben Körper. Auch später bei der Verseifung der Ester zeigte sich, daß dieser Körper die zu dem Ester vom Siedepunkt 216° zugehörende Säure war. Mit Hilfe der Claisenschen Lauge hat man also eine vortreffliche Trennungsmethode für die beiden Isomeren, da der eine Ester verseift, der andere im Ligroin als Ester erhalten bleibt.

Die Ester waren in gleichen Mengen nebeneinander entstanden.

1-Benzyl-5-methyl-3-pyrazol-carbonsäure.

Wurde durch Verseifung des hochsiedenden Esters erhalten. Die Säure bildet ein kristallines, weißes Pulver, das in Äther, Alkohol oder Ligroin leicht löslich ist. Durch Umkristallisieren aus Benzol oder Wasser, in dem sie in der Kälte sehr schwer löslich ist, kann man sie leicht zum Schmelzpunkt 133°—134° bringen.

0,0520 g Subst.: 6,0 ccm N (15° 743 mm).

$C_{12}H_{12}O_2N_2$. Ber.: N. 13,0 %; Gef.: N. 13,1 %.

1-Benzyl-3-methyl-5-pyrazol-carbonsäure.

Durch Verseifung des zugehörenden Esters. Man erhält die Säure durch Lösen in Äthylalkohol und Fällen mit Wasser als weißes, kristallines Pulver vom Schmelz-

punkt 156°. Sie ist in Äther, Alkohol, Benzol, Ligroin leicht, in Wasser sehr schwer löslich.

0,0494 g Subst.: 5,65 ccm N (15° 743 mm).

$C_{12}H_{12}O_2N_2$. Ber.: N. 13,0%; Gef.: N. 13,0%.

1-Benzyl-5-methyl-4-brom-3-pyrazol-carbonsäure.

Die Säure schmilzt roh bei 185°, durch Umkristallisieren aus Alkohol oder Benzol steigt der Schmelzpunkt auf 188°. Weiße, körnige Kristalle. In Äther leicht, in Wasser sehr schwer löslich.

0,1276 g Subst.: 10,5 ccm N (12° 743 mm).

$C_{12}H_{11}O_2N_2$ Br. Ber.: N. 9,5%; Gef.: N. 9,5%.

1-Benzyl-3-methyl-4-brom-5-pyrazol-carbonsäure.

Das Rohprodukt schmolz bei 177° und zeigte nach dem Lösen in Alkali und Fällen mit Salzsäure den konstanten Schmelzpunkt 178°. Die Säure bildet weiße Nadeln, die in Äther, Äthylalkohol, Methylalkohol leicht, in Benzol ziemlich leicht, in Wasser sehr schwer löslich sind.

Der Mischschmelzpunkt der beiden isomeren Säuren liegt bei etwa 157°.

0,0897 g Subst.: 7,4 ccm N. (12° 743 mm).

$C_{12}H_{11}O_2N_2$ Br. Ber.: N. 9,5%; Gef.: N. 9,5%.

1-Benzyl-5-methyl-4-brom-3-pyrazol-carbonester.

Das Rohprodukt, eine weiße, kristalline Masse, schmolz bei 82°—83° und änderte seinen Schmelzpunkt

beim Umkristallisieren aus Ligroin (70°—80°) nicht. In Äther und Alkohol leicht löslich.

0,0980 g Subst.: 7,9 ccm N (14° 743 mm).

$C_{13}H_{13}O_2N_2$ Br. Ber.: N. 9,1 %; Gef.: N. 9,2 %.

Die isomere Bromsäure läßt sich nicht verestern.

1-Benzyl-5-methyl-pyrazol.

Durch Kohlendioxydabspaltung aus der Säure (133°) erhielt man ein Reaktionsprodukt, das ohne Zersetzung unter gewöhnlichem Druck bei etwa 265° siedete. Die Base wurde im Vakuum rektifiziert und siedete unter 9 mm Druck konstant bei 132°. Dickflüssiges, wasserklares Öl, das in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist.

0,0510 g Subst.: 7,4 ccm N (18° 748 mm).

$C_{11}H_{12}N_2$. Ber.: N. 16,3 %; Gef.: N. 16,4 %.

Die optische Untersuchung ergab folgende Resultate:

$d\,\frac{13,3}{4} = 1,0680$; $d\,\frac{16,4}{4} = 1,0650$; $d\,\frac{20}{4} = 1,0616$

$n_\alpha = 1,55247$; $n_{He} = 1,55732$; $n_\beta = 1,56977$;

$n_\gamma = 1,58065$ bei 16,4°

$n\,\frac{20}{\alpha} = 1,55085$ $\qquad$ $n\,\frac{20}{He} = 1,55570$

	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. f. $C_{11}H_{12}N^{II}N{-}N{=}^{C}F_4$ (172,12)	52,27	52,69	1,34	2,23
Gef.	51,68	52,05	1,33	2,15
EM	— 0,59	— 0,64	— 0,04	— 0,08
EΣ	— 0,34	— 0,37	— 3 %	— 4 %

Sein Pikrat fällt aus Äther sofort als hellgelbes Kristallpulver aus und hat nach dem Umkristallisieren aus Äthylalkohol den konstanten Schmelzpunkt 109°.

Das salzsaure Salz, das beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die Lösung der Base in absolutem Äther sofort ausfällt, ist an der Luft beständig und schmilzt bei 148°—149°.

1-Benzyl-3-methyl-pyrazol.

Aus der Säure (156°) dargestellt. Die Base siedet unter 9 mm Druck konstant bei 130° und ist ein dickflüssiges, wasserklares Öl.

0,0597 g Subst.: 8,5 ccm N (14° 746 mm).

$C_{11}H_{12}N_2$. Ber.: N. 16,3%; Gef.: N. 16,3%.

Die optische Untersuchung ergab folgende Resultate:

$d\,\frac{13,3}{4} = 1,0558$; $d\,\frac{16,5}{4} = 1,0527$; $d\,\frac{20}{4} = 1,0494$

$n_\alpha = 1,54808$; $n_{He} = 1,55334$; $n_\beta = 1,56549$;

$n_\gamma = 1,57633$ bei 16,5°

$n\,\frac{20}{\alpha} = 1,54650$ $\quad$ $n\,\frac{20}{He} = 1,55176$

	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. f. $C_{11}H_{12}N^{II}N{-}N{=}C{<}F_4$ (172,12)	52,27	52,69	1,34	2,23
Gef.	51,94	52,35	1,35	2,19
EM	— 0,33	— 0,34	— 0,02	— 0,04
EΣ	— 0,19	— 0.20	— 1,5%	— 1,8%

Ihr Pikrat kristallisiert aus Äther langsam in feinen Nädelchen vom Schmelzpunkt 114° aus. In Alkohol sehr leicht löslich. Da das Pikrat mit dem Brocheschen Pikrat

keine Depression gibt, ist damit gezeigt, daß Broche in dieser Versuchsreihe das 1,3-Derivat gefaßt hatte.

Der Mischschmelzpunkt der isomeren Pikrate 109° und 114° liegt bei etwa 95°.

Das salzsaure Salz der Base, aus absolutem Äther durch trockenes Salzsäuregas gewonnen, spaltet an der Luft langsam Salzsäure ab und schmilzt bei etwa 105°.

Quartäre Pyrazoliumsalze und ihre Spaltung.

Die Darstellung der quartären Salze ist eine Operation, die sich stets bei den einzelnen Pyrazoliumsalzen wiederholt und die ich deshalb vorwegschicken will, um Wiederholungen zu vermeiden.

Man erhitzt die Komponenten — Dialkylpyrazole und Jodalkyl — 1 bis 2 Tage in der Bombe auf 100°, löst das meistens feste, mitunter aber noch ölige Reaktionsprodukt mit wenig absolutem Alkohol aus der Bombe und läßt dann erkalten. Das quartäre Salz scheidet sich dann zum größten Teil in Form schöner weißer Kristalle aus. Die in dem Alkohol noch gelösten Mengen Salz werden durch Fällen mit absolutem Äther gewonnen. Die Pyrazoliumsalze werden aus absolutem Alkohol bis zum konstanten Schmelzpunkt umkristallisiert.

1. Jodmethylat eines Gemisches der beiden Dimethyl-pyrazole.

In quantitativer Ausbeute erhielt man dieses bei 256° schmelzende Pyrazoliumsalz, das von Broche und

früher schon von Jowett und Potter[1]) dargestellt und gespalten war.

Im Gegensatz zu den angeführten Forschern erhielt ich bei der Spaltung in einer Ausbeute von 50 % d. Th. ein zwischen 140°—150° siedendes Öl, dessen Pikrat in rohem Zustand bei 117°—125° schmolz und glatt in zwei gleiche Teile vom Schmelzpunkt 172° und 135° zerlegt werden konnte. Die Pikrate gaben mit den entsprechenden reinen Pikraten des 1,5- und 1,3-Dimethylpyrazols keine Depression.

2. Jodmethylat des 1-Benzyl-5-methylpyrazols.

Nach eintägigem Erhitzen betrug die Ausbeute 95 % der Theorie. Weißer kristalliner Körper vom Schmelzpunkt 167°.

0,1396 g Subst.: 4,45 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$.

$C_{12}H_{15}N_2J$. Ber.: J. 40,4 %; Gef.: J. 40,5 %.

Das Pikrat kristallisiert aus Wasser in hellgelben Nadeln und schmilzt bei 128°—129°.

Die Spaltung erfolgte durch Erhitzen im Luftbad auf etwa 190°. Das zwischen 140°—200° übergehende Destillat war durch zersetztes Benzyljodid braun gefärbt. Es wurde in Äther gelöst, mit schwefliger Säure durchgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und rektifiziert. Zwischen 140°—150° siedete ein Öl, dessen Pikrat roh bei etwa 117° schmolz und durch einmaliges Umkristalli-

[1]) Soc. 83. 467 (1903).

sieren aus Methylalkohol in etwa gleiche Mengen zweier Pikrate zerlegt wurde, die bei 134° und 170° schmolzen. Durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt stellte man fest, daß die Pikrate der isomeren Dimethyl-pyrazole vorlagen.

3. Jodbenzylat des 1,3-Dimethyl-pyrazols.

Schmelzpunkt 169°—170°. Gibt mit dem Jodmethylat des 1-Benzyl-5-methyl-pyrazols keine Depression.

Die Spaltung ergab eine Base, deren pikrinsaures Salz wieder in zwei gleiche Teile vom Schmelzpunkt 137° und 172° zerlegt werden konnte.

4. Jodmethylat des 1-Benzyl-3-methyl-pyrazols.

Es wurde dargestellt durch zweitägiges Erhitzen in der Bombe. Der Körper schmilzt bei 154°; eine Mischung mit dem Jodmethylat des 1-Benzyl-5-methyl-pyrazols schmolz bei etwa 130°.

0,1632 g Subst.: 5,2 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$.

$C_{12}H_{15}N_2J$. Ber.: J. 40,4 %; Gef.: J. 40,4 %.

Sein Pikrat scheidet sich aus Wasser in tiefdunkelgelb gefärbten Blättchen ab, die bei 132° schmelzen.

Die Spaltung im Luftbad bei einer Außentemperatur von 220° ergab ein helles Öl, dessen Pikrat roh bei 125° schmolz. Nach einmaligem Umkristallisieren lag der Schmelzpunkt bei 172°. Der Körper war also das Pikrat des 1,5-Dimethyl-pyrazols. Nachdem der über-

schüssige Methylalkohol abdestilliert war, fiel eine weitere Pikratmenge aus vom Schmelzpunkt — roh — 134°, das tiefgelb gefärbt war und das sich durch Schmelzpunkt und Farbe als das Salz des 1,3-Dimethyl-pyrazols erwies. Mengenverhältnis wie 3 : 2.

5. Jodbenzylat des 1,5-Dimethyl-pyrazols.

Schmelzpunkt 154°. Es gibt mit dem Jodmethylat des 1-Benzyl-3-methyl-pyrazols keine Depression.

Die Spaltung verlief wie die des Jodmethylats vom 1-Benzyl-3-methyl-pyrazol. Man erhielt gleiche Mengen Pikrat vom Schmelzpunkt 172° und 135°.

6. Jodbenzylat des 1-Äthyl-5-methyl-pyrazols.

Das in derben Prismen kristallisierende Salz schmolz bei 150° und gab mit dem Brocheschen Jodäthylat des 1-Benzyl-3-methyl-pyrazols keine Depression.

0,1582 g Subst.: 4,85 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$.

$C_{13}H_{17}N_2J$. Ber.: J. 38,7 %; Gef.: J. 38,9 %.

Die Spaltung ergab in einer Ausbeute von 75 % d. Th. eine roh zwischen 140°—160° siedende Base, die aus verdünnter ätherischer Lösung ein Pikrat vom Schmelzpunkt roh 135° ausfallen ließ. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol lag der Schmelzpunkt bei 143°. In der Mutterlauge wurde keine Spur des Isomeren gefunden.

7. Jodbenzylat des 1-Äthyl-3-methyl-pyrazols.

Das Salz bildet weiße, strahlenförmige, derbe Kristalle vom Schmelzpunkt 138° und gibt mit dem isomeren Salz (150°) eine Depression bis etwa 120°.

0,0950 g Subst.: 2,9 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$.

$C_{13}H_{17}N_2J$. Ber.: J. 38,7 %; Gef.: J. 38,7 %.

Sein Pikrat läßt sich aus Wasser umkristallisieren und bildet ein hellgelbes Pulver vom Schmelzpunkt 85°—86°.

Die Spaltung ergab ein einheitlich siedendes Öl, dessen Pikrat roh sofort bei 114° schmolz und sich durch Mischschmelzpunkt als das pikrinsaure Salz des 1-Äthyl-3-methyl-pyrazols erwies. In der Mutterlauge befand sich keine Spur des Isomeren.

8. Jodäthylat des 1,5-Dimethyl-pyrazols.

Die Ausbeute betrug 95° d. Th. Das Salz schmilzt bei 124°—125°.

0,0982 g Subst.: 3,90 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$.

$C_7H_{13}N_2J$. Ber.: J. 50,4 %; Gef.: J. 50,4 %.

Die Spaltung ergab in einer Ausbeute von 90 % d. Th. eine Base, die zwischen 135° und 155° siedete und deren Pikrat roh sofort bei 112° schmolz. Gemischt mit dem Pikrat des 1-Äthyl-3-methyl-pyrazols war der Schmelzpunkt derselbe. In der Mutterlauge war kein Isomeres. Das Spaltungsprodukt war also vollkommen einheitlich.

9. Jodmethylat des 1-Äthyl-5-methyl-pyrazols.

Das Reaktionsprodukt, das an der Luft zersetzlich ist, wurde durch Lösen in kaltem absolutem Alkohol und Fällen mit absolutem Äther gereinigt und schmolz bei 173°.

0,1166 g Subst.: 4,65 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$.

$C_7H_{13}N_2J$. Ber.: J. 50,4 %; Gef.: J. 50,6 %.

Die Spaltung lieferte ein bei etwa 150° siedendes Öl, dessen Pikrat bei 136° roh schmolz und mit dem Pikrat des 1-Äthyl-5-methyl-pyrazols (143°) den Mischschmelzpunkt 140° gab. In der Mutterlauge befand sich etwas Pikrinsäure, die am Mischschmelzpunkt erkannt wurde. Die Ausbeute an Spaltbase und Pikrat betrug je 95 % d. Th. und erwies sich als einheitliches Produkt.

10. Jodmethylat aus einem Gemisch der beiden Dimethyl-pyrazol-carbonester.

Das Reaktionsprodukt bildete weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 172°.

0,2046 g Subst.: 6,9 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$.

$C_8H_{13}N_2O_2J$. Ber.: J. 42,9 %; Gef.: J. 42,8 %.

Bei der Spaltung im Vakuum treten Erscheinungen einer tiefergehenden Zersetzung auf. Nach einem geringen Vorlauf bis etwa 50° ging das Reaktionsprodukt konstant bei 9 mm bei 144° über und erstarrte voll-

kommen. Es war also einheitliches Spaltungsprodukt, der 1,5-Dimethyl-3-pyrazol-carbonester, entstanden.

Kondensation des Natrium-aceton-oxalesters mit Methylhydrazin.

20 g Natriumsalz wurden in 100 ccm Wasser gelöst und dazu unter Kühlung 16 g Methylhydrazin-sulfat gegeben Alsdann gab man 4,5 g Ätznatron in konzentrierter Lösung hinzu. Das abgeschiedene Öl wurde abgetrennt, die wäßrige Lösung viermal ausgeäthert, der Äther zu dem Öl gegeben und über Natriumsulfat getrocknet.

Die Destillation ergab folgende Fraktionen:

Bei 10 mm I. 96° — 100°
II. 110° — 154°
III. 154° konstant.

Nach mehrmaliger Destillation erhielt man zwei Fraktionen:

Bei 10 mm I. 5 g vom konstanten Siedepunkt 98°
II. 9,8 g „ „ „ 154°

Die II. Fraktion vom Siedepunkt 154° erstarrte zu farblosen, strahlenförmigen Kristallen, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Ligroin (70°) bei 40° bis 42° schmolzen, in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich waren und sich als

1,5-Dimethyl-3-pyrazol-carbonsäure-äthylester

erwiesen.

0,1646 g Subst.: 23,8 ccm N (16° 758 mm).

$C_8H_{12}O_2N_2$. Ber.: N. 16,7%; Gef.: N. 16,7%.

Durch Verseifung dieses Esters erhielt man die schon über den Methylester dargestellte 1,5-Dimethyl-3-pyrazol-carbonsäure vom Schmelzpunkt 175°. Mischschmelzpunkt keine Depression.

Die I. Fraktion vom Siedepunkt 98° war der

1,3-Dimethyl-5-pyrazol-carbonsäure-äthylester.

0,1128 g Subst.: 16,3 ccm N (16° 758 mm).

$C_8H_{12}O_2N_2$. Ber.: N. 16,7%; Gef.: N. 16,7%.

Bei der Verseifung dieses Esters entstand die bekannte 1,3-Dimethyl-5-pyrazol-carbonsäure vom Schmelzpunkt 207°. Der Mischschmelzpunkt mit der über dem Methylester dargestellten Säure gab keine Depression.

Kondensation des Äthoxy-crotonaldehyd-acetals

I. mit Phenylhydrazin in sodaalk. Lösung.

3,8 g Acetal, 2,2 g Phenylhydrazin in wäßrig-alkoholischer Lösung und 2 g kalz. Soda wurden 24 Stunden stehen gelassen. Nachdem der Alkohol abdestilliert war, wurde der wäßrige Rückstand stark salzsauer gemacht, zur Entfernung des Ausgangsmaterials ausgeäthert und zur Zerstörung des überschüssigen Hydrazins mit Kupfersulfat $^1/_2$ Stunde unter Rückfluß gekocht, dann wieder stark alkalisch gemacht. Die in Freiheit gesetzte Base nahm man in Äther auf, trocknete über Natriumsulfat

und rektifizierte. Bei 254° ging in einer Ausbeute von 85° d. Th. eine Base über, die völlig erstarrte und roh den Schmelzpunkt 35° zeigte. Es war einheitliches 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol entstanden.

II. mit Methylhydrazin

a) in essigsaurer Lösung.

5,64 g Acetal gab man mit 4,8 g Methylhydrazin-sulfat und 9,6 g Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung zusammen, schüttelte einige Zeit auf der Maschine bis zum Verschwinden der öligen Acetaltröpfchen und ließ wieder einige Zeit — über Nacht — stehen. Die Mischung hatte sich rot gefärbt. Man filtrierte vom abgeschiedenen Natriumsulfat, destillierte den Alkohol ab und arbeitete wie oben weiter auf. Zwischen 130° und 150° gingen 1,4 g Base = 50% d. Th. über, deren pikrinsaures Salz roh bei 120°—125° schmolz. Dieses Pikrat ließ sich durch einmaliges Umkristallisieren aus Methylalkohol in gleiche Mengen vom Schmelzpunkt 170° und 135° zerlegen, die man durch Mischschmelzpunkt als die Pikrate der isomeren Dimethyl-pyrazole erkannte.

b) in sodaalkalischer Lösung.

3,6 g Acetal, 3 g Methylhydrazin-sulfat und 4 g kalzinierte Soda wurden wie oben beschrieben behandelt und aufgearbeitet. Die Ausbeute betrug 0,9 g Base vom Siedepunkt 120° bis 150° = 50% d. Th.

Das Pikrat schmolz roh bei 125°—135° und ließ

sich gleichfalls durch Umkristallisieren aus Methylalkohol leicht in zwei gleiche Teile vom Schmelzpunkt 170° und 135° zerlegen. Die Kondensation war also ebenso verlaufen wie in essigsaurer Lösung.

O-Äthyl-aceton-oxalester.

Ein nach Claisen[1]) dargestelltes Präparat besaß folgende Konstanten:

$$d_4^{15,1} = 1{,}0649 \qquad d_4^{20} = 1{,}0601$$

$$n_\alpha = 1{,}47064; \quad n_{He} = 1{,}47560; \quad n_\beta = 1{,}48856 \text{ bei } 15{,}1°$$

$$n_\alpha^{20} = 1{,}46843 \qquad n_{He}^{20} = 1{,}47339$$

	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{14}O_2''O_2''F$ (186,11) .	46,36	46,60	0,82
Gef.	48,82	49,26	1,58
EM	+2,46	+2,66	+0,76
$E\Sigma$	+1,32	+1,43	+93 %

1 g O-Äther löste man in wäßrigem Aceton und gab dazu unter Schütteln und Kühlung 2,3 g feinst gepulvertes Kaliumpermanganat (berechnet für 4 Atome Sauerstoff). Nach der üblichen Aufarbeitung (siehe Oxydation des Oxymethylen-aceton-benzoats!) entstand mit p-Nitrophenylhydrazin ein Hydrazon vom Schmelzpunkt 200°, das der geringen Menge wegen nicht weiter gereinigt werden konnte. Der Mischschmelzpunkt mit dem

[1]) B. 40. 3908 (1907).

p-Nitrophenylhydrazon der Brenztraubensäure (Schmelzpunkt 211°—212°) lag bei ungefähr 200°; demnach lag diese Struktur vor und der 0-Äther besitzt die Formel:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH : \underset{\displaystyle O \cdot C_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}} \cdot COO \cdot C_2H_5$$

Kp_9 125°

Kondensation des 0-Äthyl-aceton-oxalesters

I. mit Phenylhydrazin.

3,7 g 0-Äther, 2,2 g Phenylhydrazin und 1 g Soda ließ man in wäßrig-alkoholischer Lösung 1 Tag stehen. Nachdem man den Alkohol verdampft und angesäuert hatte, schied sich ein fester Körper ab, der in Äther aufgenommen wurde. Der Äther wurde mit Soda durchgeschüttelt und die Sodalösung mit Salzsäure versetzt. Es fiel ein fester Körper aus, der roh bei 190° schmolz. Den Äther verdampfte man; das rückständige Öl wurde mit alkoholischem Ätznatron 2 Stunden unter Rückfluß gekocht und die nunmehr durch Verseifung des Esters entstandene Säure wie gewöhnlich aufgearbeitet, die roh bei 180° schmolz. Nach einmaliger Umkristallisation aus Alkohol lagen die Schmelzpunkte der Körper bei 196° und 182°, gemischt schmolzen die Substanzen bei 165°.

Es waren bei dieser Kondensation also zwei Körper entstanden, von denen der eine vielleicht das

Phenylhydrazon des O-Äthers war, der andere dagegen die 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazol-carbonsäure.

Um auch die isomere Säure kennen zu lernen, stellte ich diese Säure genau nach der Vorschrift von Claisen[1]) dar und fand dessen Angaben bestätigt; denn die Substanz schmolz wasserhaltig bei 106°, wasserfrei bei 136°.

Darauf wurde der erste Versuch nochmals wiederholt, jedoch mit dem Unterschied, daß diesmal nach Beendigung der Reaktion in sodaalkalischer-alkoholischer Lösung weitergearbeitet wurde. Das auf Zusatz von Wasser ausgeschiedene Öl nahm man in Äther auf; nach der üblichen Aufarbeitung erwies es sich als der 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazol-carbonester, der unter 18 mm Druck bei 180°—182° siedet. Als man dem wäßrigen Rückstand jetzt Salzsäure zusetzte, erfolgte keine Abscheidung. Der beim vorigen Versuch erhaltene Körper vom Schmelzpunkt 195° war also diesmal nicht entstanden. Durch Verseifung des Esters erhielt ich die zugehörige Säure, die bei 184°, statt bei 189°, schmolz.

II. mit Methylhydrazin.

Zu 3,7 g O-Äther in Alkohol gab man die wäßrige Lösung von 3 g Methylhzdrazin-sulfat und 3 g kalz. Soda, ließ über Nacht stehen, verdampfte den Alkohol, ätherte den Rückstand aus, trocknete über Natriumsulfat und destillierte.

---

[1]) A. 278. 278 (1894).

Man erhielt zwei Fraktionen:

I. 0,4 g Vorlauf von 115° bis 144° unter 9 mm Druck.

II. 2,2 g = 79 % d. Th. bei 144° unter 9 mm.

Die Fraktion II erstarrte; die Substanz schmolz bei 40°—42° und erwies sich als 1,5-Dimethyl-3-pyrazolcarbonsäure-äthylester.

Die Fraktion I verseifte man mit alkoholischem Ätznatron, verrrieb die gebildete Säure mit kochendem Wasser — in dem die Säure vom Schmelzpunkt 207° unlöslich ist — filtrierte schnell ab und erhielt als Rückstand geringe Mengen der Säure 207°, die durch Mischschmelzpunkt erkannt wurde und etwa 10 % des Gesamtproduktes ausmachte. Aus dem Wasser kristallisierten noch geringe Säuremengen vom Schmelzpunkt 176°.

Es waren also bei dieser Kondensation 2 Isomere, in der Hauptsache das 1,5-Derivat, entstanden.

Semicarbazon des Oxymethylen-aceton-benzoats[1]).

Das Semicarbazon wurde genau nach der Vorschrift von v. Auwers und Daniel dargestellt und schmolz, nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äthylalkohol, bei 181° statt 178°. Die analytische Untersuchung wurde durch eine Kohlenwasserstoffbestimmung ergänzt.

0,1244 g Subst.: 0,0612 g H_2O und 0,2664 g CO_2.

$C_{12}H_{13}O_3N_3$. Ber.: C. 58,3 %; H. 5,3 %.

Gef.: C. 58,4 %; H. 5,5 %.

[1]) J. pr. Ch. 110. 260 (1925).

Nacharbeitung der Arbeit von Broche[1]).

Methylierung des 3(5)-Methyl-pyrazols.

a) In Gegenwart von Alkali.

Zu einer Lösung von 6,8 g Natrium in absolutem Methylalkohol gab man 25 g 3(5)-Methyl-pyrazol und 58 g Jodmethyl. Das Gemisch siedete lebhaft auf und wurde bis zur neutralen Reaktion noch etwa 3 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluß und Hg-Verschluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte nach der bekannten Methode: man destillierte den Methylalkohol ab, löste das Natriumjodid, das in reichlicher Menge abgeschieden war, in wenig Wasser und ätherte 15 mal aus. Es zeigte sich, daß bei der 10. Ausätherung eine Probe des Äthers mit ätherischer Pikrinsäurelösung noch reichliche Mengen Pikrat ergab. Nach dem Trocknen des Äthers über Natriumsulfat destillierte man den Äther mit Aufsatz ab. Eine Probe des abdestillierten Methylalkohols versetzte man vorsichtshalber mit alkoholischer Pikrinsäurelösung. Nach einigem Reiben fiel eine reichliche Menge Pikrat aus, das roh bei 130° schmolz und mit dem Pikrat des 1,3-Dimethyl-pyrazols keine Depression gab.

[1]) B. 55, 3882 (1922).

Aufarbeitung der methylalkoholischen Lösung:

Nach Zusatz von 10 ccm konzentrierter Salzsäure wurde der Methylalkohol mit Aufsatz bei einer Wasserbadtemperatur von 75° abdestilliert. Den Rückstand machte man stark alkalisch, ätherte 7mal aus, trocknete über Glaubersalz und rektifizierte (Äther mit Aufsatz). Der Rückstand wurde mit ätherischer Pikrinsäurelösung versetzt. Es fiel ein Pikrat vom Schmelzpunkt 134° (roh) aus, das mit dem Pikrat des 3(5)-Methyl-pyrazols (143°) eine große, mit dem Pikrat des 1,3-Dimethyl-pyrazols (137°) keine Depression gab.

Aufarbeitung der ätherischen Lösung:

Den Äther destillierte man, wie bei allen ähnlichen Versuchen, mit Aufsatz bei einer Wasserbadtemperatur von 50° ab. Von dem Rückstand gingen dann unter 760 mm Druck langsam steigend bis 148° geringe Mengen über. Die Hauptmenge siedete zwischen 148° und 155°; nachher ging etwa $^1/_{10}$ der Gesamtdestillation schnell ansteigend bis 203° über; dieser Teil bestand im wesentlichen aus Ausgangsmaterial.

Der Vorlauf gab sofort das Pikrat des 1,3-Dimethyl-pyrazols (137°).

Die Hauptmenge lieferte ein roh bei etwa 115° schmelzendes Pikrat. Durch 3maliges Umkristallisieren aus sehr viel Äthylalkohol (1 Liter Alkohol für 30 g Pikrat) erreichte man den konstanten Schmelzpunkt 171° (Pikrat des 1,5-Dimethyl-pyrazols). Nachdem die Mutterlauge mit Aufsatz zum größten Teil abdestilliert

und die Flüssigkeit erkaltet war, fiel ein Pikrat vom Schmelzpunkt 134° (roh) aus, das mit dem Pikrat des 1,3-Dimethyl-pyrazols keine Depression, mit dem Pikrat des 3(5)-Methyl-pyrazols eine große Depression gab. Das Mengenverhältnis der Pikrate 1:1 zeigt, daß bei der Methylierung des 3(5)-Methyl-pyrazols gleiche Mengen 1,3- und 1,5-Base gebildet werden.

b) Ohne Alkali.

Aus 5 g 3(5)-Methyl-pyrazol und 15 g Jodmethyl erhielt man in einer Ausbeute von 86% d. Th. eine Base, die in der üblichen Weise aufgearbeitet wurde. Ihr roh bei 115° schmelzendes Pikrat läßt sich leicht durch Umkristallisieren aus Methylalkohol in zwei gleiche Teile vom Schmelzpunkt 172° und 137° zerlegen.

Löslichkeitsverhältnisse der Pikrate des 1,3-, des 1,5-Dimethyl-pyrazols und des 3(5)-Methyl-pyrazols.

Qualitative Feststellung.

Zu je 3 Tropfen Base in 2 ccm Äther gab man ätherische Pikrinsäurelösung. Die Pikrate des 1,3- und des 1,5-Dimethyl-pyrazols fielen sofort aus, während das Pikrat des 3(5)-Methyl-pyrazols erst nach einiger Zeit und erst vollständig nach erheblichem Einengen ausfiel.

Quantitative Feststellung.

Je 200 mg Pikrat erhitzte man mit 10 ccm Äther ließ den Äther wieder erkalten, saugte von dem nicht

gelösten Pikrat ab und wog dann vor und nach dem Verdampfen des Äthers.

1,3-Dimethyl-pyrazol

Gefäß leer	44,2920 g
Gefäß + Pikrat	44,3000 g
Gefäß + Pikrat + Äther . . .	48,1100 g

1,5-Dimethyl-pyrazol

Gefäß leer	28,2420 g
Gefäß + Pikrat	28,2500 g
Gefäß + Pikrat + Äther . . .	33,0900 g

3(5)-Methyl-pyrazol

Gefäß leer	32,0020 g
Gefäß + Pikrat	32,0200 g
Gefäß + Pikrat + Äther . . .	36,6664 g

Daraus ergibt sich, daß in je 5 g Äther bei Zimmertemperatur gelöst waren:

0,0105 g Pikrat des 1, 3 -Dimethyl-pyrazols,
0,0041 g Pikrat des 1, 5 -Dimethyl-pyrazols,
0,0193 g Pikrat des 3(5)-Methyl-pyrazols.

Äthylierung des 3(5)-Methyl-pyrazols.

a) Ohne Alkali.

5 g 3(5)-Methyl-pyrazol erhitzte man mit der dreifachen Gewichtsmenge Bromäthyl 1 Tag in der Bombe auf 100°. Die Aufarbeitung geschah wie üblich. Zwischen 150° und 170° gingen 5,9 g Base = 90 % d. Th. über, deren pikrinsaures Salz roh bei 95° — 100° schmolz. Durch einmalige Umkristallisation aus Methylalkohol

erhielt man das in Methylalkohol schwer lösliche Pikrat vom Schmelzpunkt 143°, durch Verdampfen des Alkohols das leicht lösliche Pikrat vom Schmelzpunkt 114° in Mengen wie 1 : 2.

b) Mit Alkali.

2,5 g Natrium in absolutem Äthylalkohol wurden mit 8 g 3(5)-Methyl-pyrazol und 20 g Bromäthyl unter Rückfluß und Quecksilberverschluß 2 Stunden bis zur neutralen Reaktion erhitzt und wie üblich aufgearbeitet. Man erhielt 2 Fraktionen:

I. 4,85 g bei 150°—175°

II. 2,7 g bei 175°—203° schnell ansteigend.

Fraktion I lieferte 10 g sofort ausfallendes Pikrat vom Schmelzpunkt 95°—100°. Aus der Mutterlauge gewann man weitere 4 g, so daß die Ausbeute ungefähr 95% d. Th. betrug. Durch einmaliges Umkristallisieren aus Methylalkohol konnte das Pikrat in zwei gleiche Teile zerlegt werden, die sich als Pikrate der isomeren Basen erwiesen.

Fraktion II bestand im wesentlichen aus Ausgangsmaterial.

Benzylierung des 3(5)-Methyl-pyrazols.

a) Mit Alkali.

2,8 g Natrium, 10 g Methyl-pyrazol und 15,5 g Benzylchlorid erhitzte man 7 Stunden auf dem Wasserbad und arbeitete das Reaktionsprodukt in der üblichen Weise auf.

Folgende Fraktionen wurden erhalten:

I. 70°—78° (konst.) $^1/_3$ unter 9 mm Druck
II. 78°—126° (wenig) unter 9 mm Druck
III. 126°—132° (konst.) $^2/_3$ unter 9 mm Druck

Fraktion I wurde vernachlässigt, da sie keine Benzyl-methyl-pyrazole enthalten konnte und nur aus Benzylchlorid und dem Benzyl-methyl-äther, der als Nebenprodukt gebildet war, bestand.

Da eine Trennung der Basen durch fraktionierte Destillation nicht in Frage kam, wurde versucht, die Isomeren über die Pikrate zu trennen. Die ganzen Fraktionen, außer der niedrigsten, führte man deshalb ins Pikrat über, das roh bei 95° schmolz und aus verdünnter ätherischer Lösung sofort ausfiel. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol schmolz das Pikrat bei 114° (Pikrat des 1,3-Benzyl-methyl-pyrazols). Mischschmelzpunkt keine Depression.

Eine zweite Pikratmenge, die man nach sehr starkem Absaugen des Äthers gewann, schmolz roh auch bei 95°. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Benzol gewann man nur geringe Mengen des Pikrats vom Ausgangsmaterial (Schmelzpunkt 143°).

Kristallisierte man eine Probe des Pikrats der Fraktion II aus sehr viel Äthylalkohol um und ließ unter starker Kühlung längere Zeit stehen, so schieden sich geringe Mengen Pikrat vom Schmelzpunkt 109° ab, die mit dem Pikrat des 1,5-Benzyl-methyl-pyrazols keine Depression gaben. Es zeigt sich also, daß bei

der Benzylierung nur geringe Mengen 1,5-Derivat gebildet werden, die sehr schwer zu fassen und von dem Pikrat des Ausgangsmaterials und der Isomeren nur unvollständig zu trennen sind.

Die benzolischen Mutterlaugen wurden zusammen aufgearbeitet. Es wurden noch große Mengen Pikrat gewonnen, die bei 90°—95° schmolzen, aber weder durch Umkristallisieren aus Benzol, Äthylalkohol, Methylalkohol oder Ligroin zerlegt werden konnten. Offenbar ist es möglich, durch Umkristallisieren aus Benzol das Pikrat des 1,3-Derivates (114°) in beträchtlicher Menge zu isolieren, wenn ein größerer Überschuß dieses Pikrats vorhanden ist. Sind die Mengen der isomeren Pikrate aber gleich, so ist es sehr schwer, wenn nicht unmöglich, die Pikrate zu zerlegen.

b) Ohne Alkali.

10 g Methyl-pyrazol und 15,5 g Benzylchlorid wurden 5 Stunden auf 100° erhitzt. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes lieferte dieselben Ergebnisse wie sie oben bei der Benzylierung mit Alkali beschrieben sind.

Kondensation von α-Brom-crotonaldehyd mit Methylhydrazin.

Genau nach der Brocheschen Vorschrift kondensierte man den nach Claisen dargestellten α-Bromcrotonaldehyd mit Methylhydrazin und arbeitete, ohne das gebromte

Pyrazolin zu isolieren, nach Broche auf. Das Pikrat der Base schmolz ohne weitere Reinigung bei 172°.

Es war also ein einheitliches 1,5-Dimethyl-pyrazol entstanden. Die ätherische Mutterlauge hinterließ ein Pikrat, das einmal aus Methylalkohol umkristallisiert bei 172° schmolz. Nach Verdampfen des Methylalkohols erhielt man etwas Pikrinsäure zurück (Mischschmelzpunkt).

Versuche mit dem Benzoat des Oxymethylen-acetons.

Der Benzoesäureester wurde nach der Vorschrift von Broche aus dem Natriumsalz des Formyl-acetons und Benzoylchlorid in ätherischer Pyridinlösung dargestellt. Der Ester wurde in einer Ausbeute von 65% — 70% gewonnen und schmolz, wie angegeben, bei 92°.

Oxydation des Benzoats.

Zu einer wäßrig-acetonischen Lösung von 5 g Benzoat gab man 11,6 g, d. h. die für 4 O-Atome berechnete Menge, feinst gepulvertes Kaliumpermanganat in kleinen Portionen unter Schütteln und Kühlen hinzu. Nachdem alles zugegeben war, ließ man 2 Stunden stehen, saugte vom Braunstein ab und wusch mit Aceton nach und saugte dann im Vakuum den Aceton möglichst ab. Auf Zugabe von Salzsäure zu der wäßrigen Lösung schied die gebildete Benzoesäure sich ab, die durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identifiziert wurde. Der

Rückstand wurde ausgeäthert, der Äther verdunstet und das hinterbliebene Öl in Alkohol aufgenommen. Zu dieser Lösung gab man die wäßrige Lösung von salzs. p-Nitrophenylhydrazin. Es schied sich sofort das p-Nitrophenylhydrazon der Brenztraubensäure als ockergelbes, kristallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 211°—212° ab, das durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt wurde.

0,0862 g Subst.: 14,1 ccm N (16° 758 mm).

$C_9H_9O_4N_3$. Ber.: N. 18,8 %; Gef.: N. 18,9 %.

Verseifungsversuche am Benzoat

a) durch Eisessig.

1 g Benzoat in Eisessig ließ man 2 Stunden stehen. Selbst nachdem des öfteren kräftig geschüttelt worden war, gewann man durch Ausspritzen mit Wasser das Benzoat quantitativ wieder.

b) durch geringe Mengen Schwefelsäure.

Zu einer abgekühlten Mischung von 50 ccm Eisessig und 0,5 ccm konzentrierte Schwefelsäure wurden 0,5 g Benzoat gegeben, das sofort in Lösung ging. Versuche, durch alsbaldiges Ausspritzen mit Wasser das Benzoat wiederzugewinnen, mißlangen. Es zeigte sich, daß durch die Schwefelsäure sofortige Verseifung eingetreten war.

Kondensation des Benzoats

I. mit essigsaurem Methylhydrazin.

Die Kondensation führte man genau nach der Brocheschen Vorschrift durch. Zu 6 g Benzoat in Eis-

essig gab man die konzentrierte wäßrige Lösung von 4,7 g Methylhydrazin-sulfat und 9,5 g Natriumacetat, schüttelte einige Zeit auf der Maschine und ließ über Nacht stehen. Aufarbeitung wie üblich. Zwischen 140° und 150° gingen 1,2 g Base = 40 % d. Th. über, deren Pikrat roh bei 128°—135° schmolz. Durch einmalige Umkristallisation aus Methylalkohol konnte dieses Pikrat in zwei gleiche Teile mit dem Schmelzpunkt 171° und 136° zerlegt werden, die mit den Pikraten der isomeren Dimethyl-pyrazole keine Depression gaben.

II. mit Phenylhydrazin.

Auch diese Kondensation wurde genau nach Broche durchgeführt. Das in einer Ausbeute von 86 % d. Th. gewonnene Reaktionsprodukt siedete bei 254° und erstarrte in der Vorlage völlig zu Kristallen vom Schmelzpunkt roh 35°—36°. Einwandfrei war festgestellt, daß nur das 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol gebildet war. Ein Zwischenprodukt konnte nicht gefaßt werden.

III. mit Benzylhydrazin.

Zu 5,5 g Benzoat in Eisessiglösung gab man die wäßrige Lösung von 4,6 g Benzylhydrazin-chlorhydrat und 4,0 g Natriumacetat, ließ über Nacht stehen und arbeitete nach Broche auf. Die gewonnenen 3,6 g Base = 73 % d. Th. siedeten unter 9 mm Druck bei 130° bis 133°.

Als man zu der Base die berechnete Menge Pikrinsäure (4,8 g) gab, trat eine gelblich-milchige Trübung

ein. Nach einigem Kratzen mit dem Glasstab schieden sich dann 7 g Pikrat vom Schmelzpunkt 105° ab. Durch Umkristallisieren aus Benzol, Äthyl- oder Methylalkohol konnte der Schmelzpunkt nicht verbessert werden. Da die Mischschmelzpunkte mit den Pikraten der isomeren Benzyl-methyl-pyrazole folgendermaßen lagen:

mit Schmelzpunkt 114° (1,3-Derivat) bei 110°
„ „ 109° (1,5-Derivat) „ 95°

hatte man anscheinend beide Basen erhalten, und zwar die 1,3-Base wieder im Überschuß. Da die Pikrate sich nicht trennen lassen, setzte man die Basen wieder in Freiheit und fand die Dichte des Gemisches

$$d\,\frac{20}{4} = 1{,}0534.$$

Da die Dichte des 1,3-Derivates: $d\,\frac{20}{4} = 1{,}0494$,
die „ 1,5-Derivates: $d\,\frac{20}{4} = 1{,}0616$

ist, der gefundene Wert aber dazwischen liegt, ergibt sich auch hieraus, daß das 1,3-Derivat in größerer Menge als das 1,5-Derivat entstanden war.

Kondensation von Methylhydrazin mit freiem Oxymethylen-aceton

I. in alkalischer Lösung.

Zu einer vom abgeschiedenen Natriumsulfat befreiten wäßrig-alkalischsn Lösung von 10 g Methylhydrazinsulfat und 5,4 g Ätznatron wurden 14,4 g Natriumsalz des Oxymethylen-acetons gegeben. Beim Zusammengeben der

Komponenten trat sofort der typische Pyrazolgeruch auf. Die Lösung wurde über Nacht stehen gelassen, dann mit konzentrierter Natronlauge versetzt und achtmal ausgeäthert, bis eine Probe des Äthers mit Pikrinsäurelösung kein Pikrat mehr ergab. Die übliche weitere Aufarbeitung lieferte 3,3 g Base, die von 135°—145° überging und deren Pikrat roh bei 125° schmolz. Durch einmaliges Umkristallisieren ließ sich dieses Pikrat in die Pikrate der isomeren Dimethyl-pyrazole 171° und 137° zerlegen. Mengenverhältnis wie 9 : 5.

II. in essigsaurer Lösung.

Man gab 9,4 g Methylhydrazin-sulfat, 14 g Natriumsalz und 19 g Natriumacetat zusammen und setzte der Lösung noch 9 g Eisessig zu. Die Aufarbeitung erfolgte in bekannter Weise. Von den erhaltenen 5,3 g Öl destillierte $^2/_3$ von 140° bis 165°, der Rest ging bei etwa 290° über. Die niedrige Fraktion gab ein roh bei 125° bis 135° schmelzendes Pikrat, das wieder leicht in die isomeren Pikrate 172° und 137° zerlegt werden konnte. Mengenverhältnis wie 5 : 4.

Ganz besonderen Dank schulde ich

Herrn Geheimen Regierungsrat

Professor Dr. phil. K. v. Auwers

sowohl für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit und die liebenswürdige Unterstützung bei ihrer Ausführung als auch für sein mir jederzeit bewiesenes Wohlwollen.

Lebenslauf.

Am 29. Dezember 1903 wurde ich, Wilhelm Hermann Hollmann, als Sohn des Brauereibesitzers Hermann Hollmann und seiner Ehefrau Hulda geb. Bergmann zu Barmen geboren.

Von Ostern 1910 bis Ostern 1913 besuchte ich die Vorschule, von Ostern 1913 bis Ostern 1922 die Oberrealschule zu Barmen, die ich mit dem Abiturientenexamen, bei Befreiung von der mündlichen Prüfung, verließ.

Ostern 1922 bezog ich die Universität Marburg, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Das erste chemische Verbandsexamen bestand ich am 28. Mai 1924, das zweite chemische Verbandsexamen am 18. Mai 1925. Die vorliegende Arbeit wurde im März 1926 abgeschlossen.

Im Laufe meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen folgender Herren Professoren und Dozenten: K. v. Auwers, W. Strecker, A. Thiel, O. Weigel, A. Reißert, C. Schaefer, P. Claußen, H. Bonhoff, H. Köppe, W. Troeltsch, W. Busch, F. Krollpfeiffer, K. Ziegler.

Allen diesen Herren spreche ich für die Förderung meiner Studien meinen herzlichen Dank aus.